



**Davide Fernandes Barbosa**

Licenciado em Ciências da Engenharia Civil

## **Influência do óxido de grafeno em argamassas de cal hidráulica natural**

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia Civil – Perfil de Construção

Orientadora: Professora Doutora Paulina Faria, Professora Associada,  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientadora: Professora Doutora Isabel Ferreira, Professora Associada,  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Professor Doutor Fernando M. A. Henriques

Arguente: Doutor António Santos Silva

Vogal: Professora Doutora Paulina Faria



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro 2015



“Copyright” Davide Fernandes Barbosa, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



“A dream doesn’t become reality through magic; it takes sweat, determination and hard work”

*Colin Powell*

***Ao meu pai***



## **Agradecimentos**

Concluída a presente dissertação, que revela o fim de um dos meus grandes objetivos pessoais, gostaria de expressar um especial agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para esta concretização e para que fosse possível percorrer todo este caminho.

Primeiramente gostaria de fazer um agradecimento especial à minha orientadora Professora Doutora Paulina Faria, não só pela possibilidade de desenvolver este tema como também por todo o apoio prestado, pela disponibilidade demonstrada, pelos saberes transmitidos, pela informação partilhada e também pelas opiniões e sugestões dadas.

À co-orientadora da presente dissertação Professora Doutora Isabel Ferreira pela disponibilidade do óxido de grafeno, que possibilitou o desenvolvimento do trabalho realizado, pelas opiniões transmitidas e por possibilitar a realização de alguns ensaios químicos que permitiram a caracterização das argamassas desenvolvidas.

Ao Eng. Vítor Silva por todo o apoio incansável prestado na execução de toda a campanha experimental realizada no DEC e também pelos conhecimentos transmitidos, pela disponibilidade e pela simpatia demonstradas.

Ao Eng. Paulo Duarte pelo acompanhamento dos ensaios realizados no DCM, por todo o apoio prestado e pela partilha de conhecimentos na área dos nanomateriais.

À Secil Argamassas pela disponibilidade da cal hidráulica natural NHL3.5 e da areia fina utilizadas para a formulação das argamassas desenvolvidas na campanha experimental.

A toda a minha família que esteve sempre presente nesta caminhada, especialmente à minha mãe e à minha irmã por todo o apoio, incentivo e força transmitidas e também ao meu irmão, à minha sobrinha e ao meu cunhado. Ao Sr. António, que apesar da distância, sempre se mostrou disponível para ajudar, aconselhar e sobretudo incentivar para que tudo isto fosse possível de realizar. À minha namorada por me ter “aturado” nesta última fase, pela ajuda dada, pela companhia e pelas palavras de incentivo e também aos seus pais pela amizade e pelos conselhos transmitidos.

Um agradecimento igualmente especial à Sra. Luísa, que considero ser uma segunda mãe e principalmente ser a grande responsável por conseguir concretizar esta etapa da minha vida, não esquecendo igualmente o apoio e incentivo do Sr. Américo pelo qual agradeço.

A todos os amigos e colegas de faculdade que contribuíram de alguma forma, principalmente ao André Pinho, à Sabrina Rubin e, sobretudo, à Tânia Simões pelo companheirismo ao longo de toda a formação.

Por fim gostaria de agradecer a esta Faculdade pelo ambiente acolhedor e amigável, e sobretudo a todos os professores que passaram pelo meu percurso académico e que contribuíram para a minha formação.





## Resumo

A área da Nanotecnologia tem sofrido uma grande evolução nos últimos anos, estando a esta associado o desenvolvimento de novos nanomateriais com a potencialidade de serem aplicados em áreas diversas, otimizando os respetivos produtos. Um dos nanomateriais que tem sido recentemente alvo de estudo no setor da construção é o óxido de grafeno (GO), por possuir elevada superfície específica, ser facilmente disperso em água e, em estudos efetuados, demonstrar contribuir para o aumento das propriedades mecânicas dos produtos cimentícios onde tem sido aplicado.

O presente trabalho procura avaliar as vantagens da introdução do GO em materiais de construção, com o objetivo de perceber quais os contributos já detetados da aplicação deste nanomaterial no referido setor. Um outro objetivo foi o de avaliar o contributo que o GO pode ter quando aplicado em argamassas de cal hidráulica natural.

Para tal procedeu-se à realização de uma campanha experimental, onde foram produzidas argamassas à base de cal hidráulica natural NHL3.5 com diferentes dosagens de GO (0,05%, 0,1%, 0,5% e 1% em função da massa da cal). O GO foi aplicado na amassadura disperso ou diretamente em pó, por forma a avaliar a influência nas características das argamassas. A utilização da NHL3.5 tem em vista colmatar uma lacuna existente no estudo do GO e, por outro lado, justifica-se por conduzir a argamassas não só compatíveis com as características de edifícios recentes, mas também aptas para aplicação como argamassas de substituição em edifícios antigos.

Na campanha experimental estudaram-se as características microestruturais das argamassas, as propriedades mecânicas, o comportamento face à ação da água e o desempenho térmico. Os resultados obtidos foram pouco significativos, independentemente da forma como foi adicionado o GO. Concluiu-se que as dosagens de GO utilizadas na campanha experimental não foram as mais adequadas para avaliar a influência deste produto em argamassas de cal hidráulica natural NHL3.5 ou que, independentemente dessa dosagem, esta adição não é muito relevante para otimizar as características analisadas neste tipo de argamassas. No entanto, a adição de baixas dosagens de GO disperso (0,05% e 0,1%) parece conduzir a uma ligeira melhoria das características mecânicas e físicas, quando em comparação com as argamassas de referência.

**Termos chave:** Óxido de grafeno, cal hidráulica natural, argamassa, edifício antigo, edifício recente



## Abstract

In recent years the area of Nanotechnology has undergone great evolution and is associated with the development of new nanomaterials with the potential to be applied in several areas, optimizing the respective products. Graphene oxide (GO) is one of the nanomaterials which have recently been the subject of study in the construction sector, because of its high specific surface area, its ability to easily disperse in water and, in recent studies, has shown to contribute to the increase of the mechanical properties of cementitious products where it has been applied.

This study analyses the advantages of the introduction of GO in building materials in order to understand which contributions have already been detected with the application of the nanomaterial in the construction sector. The main objective was to evaluate the benefit that the GO can have when added to in natural hydraulic lime mortars.

Therefore, an experimental campaign was held in which mortars based on natural hydraulic lime NHL3.5 with different dosages of GO (0.05%, 0.1%, 0.5% and 1% by weight of lime) were produced. GO was applied, dispersed in water or in powder form, in order to evaluate the influence on the characteristics of mortars. The use of NHL3.5 seeks to fill a gap in the GO study and, on the other hand, lead to mortars not only compatible with the characteristics of recent buildings but also suitable for use as substitution mortars in old buildings.

The microstructural characteristics, mechanical properties, the behaviour towards water and the thermal performance of mortars were studied in the experimental campaign. It was concluded that the addition of low dosages of dispersed GO (0.05% and 0.1%) led to better results, particularly in regard to the behaviour of mortars with the action of water, when compared to the reference mortar. Independently of the way the GO was added, the obtained results were not significant. It was concluded that the defined GO percentages were not the adequate to evaluate the efficiency of GO in natural hydraulic lime mortars NHL3.5 or the addition of GO is not significant to optimize the analysed characteristics of this type of mortars. However, the low dispersed GO addition (0.05% e 0.1% wt) seems to lead to a slight improvement of mechanical and physical characteristics when compared to reference mortars.

**Keywords:** Graphene oxide, natural hydraulic lime, mortar, old building, recent building



## Índice de texto

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento do tema .....	1
1.2. Objetivos e metodologia .....	2
1.3. Estrutura e organização do trabalho .....	3
2. Nanomateriais derivados do carbono em produtos cimentícios .....	5
2.1. Nanomateriais aplicados na construção.....	5
2.2. Nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e óxido de grafeno .....	6
2.3. Estudos com produtos cimentícios contendo nanomateriais derivados do carbono .....	8
2.3.1. Informação de base de estudos anteriores .....	9
2.3.2. Caracterização dos nanomateriais .....	14
2.3.3. Dispersão dos nanomateriais na matriz cimentícia .....	15
2.3.4. Procedimentos adotados e condições de cura.....	18
2.4. Influência dos nanomateriais no comportamento dos produtos cimentícios.....	23
2.4.1. Trabalhabilidade .....	23
2.4.2. Propriedades mecânicas .....	25
2.4.3. Hidratação do cimento.....	30
2.4.4. Porosidade e distribuição do tamanho dos poros .....	33
2.4.5. Outras propriedades .....	34
2.5. Síntese.....	35
3. Campanha experimental .....	37
3.1. Descrição geral.....	37
3.2. Constituintes das argamassas .....	37
3.3. Caracterização dos constituintes.....	39
3.3.1. Baridade.....	39
3.3.2. Análise granulométrica do agregado .....	40
3.3.3. Índice de vazios do agregado .....	42
3.4. Produção das argamassas .....	45
3.4.1. Preparação do óxido de grafeno .....	46

3.4.2.	Amassadura .....	47
3.4.3.	Caracterização das argamassas no estado fresco .....	48
3.4.4.	Provetes e condições de cura .....	52
3.5.	Procedimentos de ensaio e apresentação de resultados .....	53
3.5.1.	Massa volúmica aparente .....	54
3.5.2.	Módulo de elasticidade dinâmico.....	55
3.5.3.	Resistência à tração por flexão .....	57
3.5.4.	Resistência à compressão.....	58
3.5.5.	Absorção de água por capilaridade .....	60
3.5.6.	Secagem.....	64
3.5.7.	Porosidade aberta.....	68
3.5.8.	Porosimetria por intrusão de mercúrio .....	71
3.5.9.	Observação na lupa binocular .....	74
3.5.10.	Condutibilidade térmica e calor específico .....	76
3.5.11.	Dureza superficial por durómetro .....	78
3.5.12.	Permeabilidade ao vapor de água.....	79
3.5.13.	Absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten) .....	81
3.5.14.	Espectros de FTIR.....	84
3.5.15.	Difração por raios X .....	87
4.	Discussão de resultados .....	91
4.1.	Síntese dos resultados obtidos na campanha experimental.....	91
4.2.	Cruzamento de resultados.....	92
4.2.1.	Massa volúmica aparente .....	92
4.2.2.	Parâmetros mecânicos .....	96
4.2.3.	Comportamento face à água .....	98
4.2.4.	Comportamento térmico .....	101
4.3.	Comparação com outros trabalhos .....	102
4.4.	Avaliação das argamassas.....	106
4.4.1.	Argamassas para edifícios recentes.....	106
4.4.2.	Argamassas de substituição para edifícios antigos.....	107

4.5. Síntese.....	109
5. Conclusões.....	111
5.1. Considerações finais .....	111
5.2. Desenvolvimentos futuros .....	112
Referências bibliográficas .....	113
Anexos.....	119
<i>Anexo I – Ficha técnica da cal hidráulica natural NHL3.5 .....</i>	<i>119</i>
<i>Anexo II – Medições efetuadas e resultados individuais obtidos em todos os ensaios .....</i>	<i>123</i>
<i>Anexo III – Imagens dos poros das argamassas obtidas na lupa binocular.....</i>	<i>143</i>





## Índice de Figuras

Figura 2.1 – Representação das estruturas de nanotubos de carbono de parede simples e de parede múltipla formadas através de folhas de grafeno .....	7
Figura 2.2 – Representação da estrutura das nanofibras de carbono.....	7
Figura 2.3 – Representação da estrutura do óxido de grafeno.....	8
Figura 2.4 – Resistências máximas à tração por flexão aos 28 dias obtidas nos trabalhos analisados, tanto para pastas como para argamassas de cimento .....	26
Figura 2.5 – Resistências à compressão máximas aos 28 dias obtidas nos trabalhos analisados, tanto para pastas como para argamassas de cimento .....	28
Figura 2.6 – Resistências à tração máximas aos 28 dias obtidas nos trabalhos analisados para argamassas de cimento .....	30
Figura 2.7 – Imagens SEM das pastas de cimento endurecido aos 28 dias com diferentes dosagens de óxido de grafeno .....	32
Figura 3.1 – Materiais utilizados para a preparação das argamassas .....	39
Figura 3.2 – Determinação da baridade da areia; repartidor de amostras; peneiros Sobrepostos no aparelho de agitação.....	40
Figura 3.3 – Curva granulométrica da areia utilizada .....	42
Figura 3.4 – Picnómetros colocados em banho Maria; pesagem do picnómetro cheio de água.....	44
Figura 3.5 – Preparação da dispersão de GO .....	47
Figura 3.6 – Processo de amassadura .....	48
Figura 3.7 – Ensaio de consistência por espalhamento .....	49
Figura 3.8 – Consistência por espalhamento.....	50
Figura 3.9 – Massa volúmica da argamassa no estado fresco.....	51
Figura 3.10 – Massa volúmica no estado fresco.....	51
Figura 3.11 – Execução dos provetes prismáticos e cilíndricos .....	52
Figura 3.12 – Condições de cura .....	53
Figura 3.13 – Massa volúmica aparente no estado endurecido (por geometria).....	55
Figura 3.14 – Ensaio do módulo de elasticidade dinâmico.....	56
Figura 3.15 – Módulo de elasticidade dinâmico aos 28 dias .....	56

Figura 3.16 – Ensaio de resistências à tração por flexão e à compressão.....	57
Figura 3.17 – Resistência à tração por flexão aos 28 dias .....	58
Figura 3.18 - Resistência à compressão aos 28 dias .....	59
Figura 3.19 – Ensaio de absorção de água por capilaridade.....	60
Figura 3.20 – Curvas de absorção de água por capilaridade aos 28 dias.....	62
Figura 3.21 – Fase inicial das curvas de absorção de água por capilaridade aos 28 dias .....	62
Figura 3.22 – Coeficiente de capilaridade aos 28 dias .....	63
Figura 3.23 – Valor assintótico aos 28 dias .....	63
Figura 3.24 – Ensaio de secagem.....	64
Figura 3.25 – Curvas de secagem aos 28 dias.....	66
Figura 3.26 – Fase inicial das curvas de secagem aos 28 dias.....	67
Figura 3.27 – Taxa de secagem aos 28 dias .....	67
Figura 3.28 – Índice de secagem aos 28 dias.....	68
Figura 3.29 – Ensaio de porosidade aberta .....	69
Figura 3.30 – Resultados da porosidade aberta aos 28 dias.....	70
Figura 3.31 – Massa volúmica aparente determinada através do ensaio da porosidade aberta aos 28 dias .....	71
Figura 3.32 – Ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio .....	72
Figura 3.33 – Porosimetria por intrusão de mercúrio das argamassas sem óxido de grafeno .....	73
Figura 3.34 – Porosimetria por intrusão de mercúrio das argamassas de referência e com óxido de grafeno disperso .....	73
Figura 3.35 – Porosimetria por intrusão de mercúrio das argamassas de referência e com óxido de grafeno em pó.....	74
Figura 3.36 – Equipamento utilizado na observação da estrutura porosa das argamassas .....	75
Figura 3.37 – Imagens do interior do poro das argamassas R, 0,05D e 0,5P com ampliação de 2x .....	75
Figura 3.38 – Medição da condutibilidade térmica e calor específico .....	76
Figura 3.39 – Condutibilidade térmica aos 28 dias .....	77
Figura 3.40 – Calor específico aos 28 dias .....	77
Figura 3.41 – Ensaio do durómetro.....	78
Figura 3.42 – Dureza superficial por durómetro.....	79

Figura 3.43 – Ensaio de permeabilidade ao vapor de água .....	80
Figura 3.44 – Permeabilidade ao vapor de água e espessura da camada de ar de difusão equivalente .....	81
Figura 3.45 – Ensaio de absorção de água sob baixa pressão por tubos de Karsten .....	82
Figura 3.46 – Curva de absorção de água pelo método dos tubos de Karsten.....	83
Figura 3.47 – Água total absorvida durante 60 minutos pelos tubos de Karsten .....	84
Figura 3.48 – Análise por FTIR em modo ATR .....	85
Figura 3.49 – Espectro de FTIR em modo ATR do óxido de grafeno.....	86
Figura 3.50 – Espectros de FTIR em modo ATR das argamassas com óxido de grafeno disperso e em pó com idade aproximada a 28 dias.....	86
Figura 3.51 – Espectros de FTIR em modo ATR das argamassas com GO disperso ou em pó com idade aproximada a 85 dias .....	87
Figura 3.52 – Difratoograma do óxido de grafeno .....	88
Figura 3.53 – Difratogramas das argamassas aos 28 dias e aos 85 dias .....	89
Figura 4.1 – Comparação da massa volúmica aparente obtida por diferentes métodos .....	93
Figura 4.2 – Comparação da massa volúmica aparente com a porosidade aberta .....	95
Figura 4.3 – Comprimento do provete endurecido.....	96
Figura 4.4 – Comparação do módulo de elasticidade dinâmico com as resistências à tração por flexão e à compressão .....	96
Figura 4.5 – Comparação das resistências mecânicas com a dureza superficial .....	97
Figura 4.6 – Comparação do coeficiente de capilaridade e da taxa de secagem .....	98
Figura 4.7 – Comparação do valor assintótico com a porosidade aberta.....	99
Figura 4.8 - Comparação da permeabilidade ao vapor de água com a taxa de secagem e o índice de secagem .....	100
Figura 4.9 – Comparação das quantidades máximas de água absorvida por capilaridade ou sob baixa pressão .....	101
Figura 4.10 – Comparação da condutibilidade térmica com o calor específico e a porosidade aberta.....	102



## Índice de Quadros

Quadro 2.1 – Resumo e síntese/ obtenção dos nanotubos de carbono de parede múltipla utilizados nos produtos cimentícios.....	9
Quadro 2.2 – Resumo e síntese/ obtenção das nanofibras de carbono utilizadas nos produtos cimentícios.....	10
Quadro 2.3 - Resumo e síntese/ obtenção do óxido de grafeno utilizado nos produtos cimentícios.....	11
Quadro 2.4 – Materiais utilizados na produção de pastas de cimento efetuadas nos trabalhos analisados.....	12
Quadro 2.5 - Materiais utilizados na produção de argamassas de cimento efetuadas nos trabalhos analisados.....	13
Quadro 2.6 – Materiais utilizados na produção dos betões por PEYVANDI <i>et al.</i> (2013) .....	13
Quadro 2.7 – Propriedades dos nanotubos de carbono de parede múltipla e das nanofibras de carbono.....	14
Quadro 2.8 – Propriedades do óxido de grafeno .....	15
Quadro 2.9 – Métodos de dispersão dos nanomateriais adotados por vários investigadores .....	16
Quadro 2.10 – Influência da duração do tratamento de dispersão aplicado às nanofolhas de GO nas suas dimensões .....	18
Quadro 2.11 – Procedimentos adotados pelos investigadores para a produção dos provetes incluindo nanotubos de carbono de parede múltipla e condições de cura a que foram expostos .....	19
Quadro 2.12 – Procedimentos adotados pelos investigadores para a produção dos provetes incluindo nanofibras de carbono e condições de cura a que foram expostos .....	20
Quadro 2.13 – Procedimentos adotados pelos investigadores para a produção dos provetes incluindo óxido de grafeno e condições de cura a que foram expostos .....	20
Quadro 2.14 – Parâmetros a analisar de acordo com os provetes produzidos e normas de ensaio seguidas pelos investigadores.....	22
Quadro 2.15 – Resultados qualitativos da consistência no estado fresco dos produtos cimentícios contendo nanomateriais quando em comparação com os produtos de referência ....	24
Quadro 2.16 – Resultados dos ensaios aos betões UHPC e HSC produzidos por PEYVANDI <i>et al.</i> (2013) .....	35
Quadro 3.1 – Composição química da cal hidráulica natural NHL3.5 fabricada pela Secil Argamassas.....	38

Quadro 3.2 – Baridade do ligante e do agregado utilizado .....	40
Quadro 3.3 – Análise granulométrica da areia .....	41
Quadro 3.4 – Máxima e mínima dimensão do agregado e respetivo módulo de finura .....	41
Quadro 3.5 – Determinação do índice de vazios .....	44
Quadro 3.6 – Composição das argamassas e relação água/NHL3.5 .....	46
Quadro 3.7 – Organização dos ensaios a realizar às argamassas no estado endurecido de acordo com o tipo de provete .....	54
Quadro 3.8 – Principais fases cristalinas dos componentes das argamassas identificadas nos difratogramas .....	88
Quadro 4.1 – Síntese dos resultados da massa volúmica aparente .....	91
Quadro 4.2 – Síntese dos resultados da porosidade aberta .....	92
Quadro 4.3 – Síntese dos resultados dos vários parâmetros analisados .....	94
Quadro 4.4 – Resultados de vários parâmetros das argamassas de referência de vários trabalhos .....	105
Quadro 4.5 – Verificação da adequabilidade das argamassas para revestimentos de edifícios recentes .....	107
Quadro 4.6 – Requisitos recomendados para argamassas para edifícios antigos e valores obtidos na campanha experimental para as propriedades mecânicas das argamassas de substituição .....	108
Quadro 4.7 – Requisitos recomendados para edifícios antigos e valores obtidos na campanha experimental para o comportamento à água das argamassas de substituição .....	109

## Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

### ***Abreviaturas e siglas***

**A/L** – Razão água/ligante

**CNF** – Carbon nanofibers (nanofibras de carbono)

**CNT** – Carbon nanotubes (nanotubos de carbono)

**COOH** – Grupo funcional carboxílico

**dp** – Desvio-padrão

**EDS** – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Espectroscopia de raios X por difusão de energia)

**CF** – carbon fibers (fibras de carbono)

**C-S-H** – Silicatos de cálcio hidratados

**FTIR** – Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)

**GO** – Graphene oxide (óxido de grafeno)

**HR** – Humidade relativa

**HSC** – High-strength concrete (betão de elevada resistência)

**MWCNT** – Multi-walled carbon nanotubes (nanotubos de carbono de parede múltipla)

**NHL3.5** – Cal hidráulica natural NHL3.5 (classificação de acordo com a NP EN 459-1)

**PAA** – Polyacrylic acid (ácido poliacrílico)

**PC** – Polycarboxylate (superplastificante policarboxílico)

**PCE** – Polycarboxylate ether (superplastificante à base de éter policarboxílico)

**PVA** – Polyvinyl acetate (acetato polivinílico)

**SEM** – Scanning Electron Microscopy (microscopia eletrónica de varrimento)

**SP** – Superplastificante

**SWCNT** – Single-walled carbon nanotubes (nanotubos de carbono de parede simples)

**TNWDIS** – Dispersante de CNTs

**UHPC** – Ultrahigh-performance concrete (betão de desempenho ultraelevado)

**XRD** – X-Ray Diffraction (Difração de raios X)

## ***Símbolos***

Ø – Diâmetro

%wt – Percentagem de nanomaterial expressa em função da massa do ligante

## ***Argamassas***

**S** – Argamassa experimental, sem qualquer adição de óxido de grafeno

**R** – Argamassa de referência, sem qualquer adição de óxido de grafeno

**0,05D** – Argamassa com adição de 0,05% wt de óxido de grafeno disperso em água

**0,1D** – Argamassa com adição de 0,1% wt de óxido de grafeno disperso em água

**0,5D** – Argamassa com adição de 0,5% wt de óxido de grafeno disperso em água

**1D** – Argamassa com adição de 1% wt de óxido de grafeno disperso em água

**0,05P** – Argamassa com adição de 0,05% wt de óxido de grafeno em pó

**0,5P** – Argamassa com adição de 0,5% wt de óxido de grafeno em pó

## ***Parâmetros analisados***

**c<sub>p</sub>** – Calor específico

**CC** – Coeficiente de capilaridade

**λ** – Condutibilidade térmica

**DS** – Dureza superficial

**S<sub>d</sub>** – Espessura da camada de ar de difusão equivalente

**IS** – Índice de secagem

**MV** – Massa volúmica

**E<sub>d</sub>** – Módulo de elasticidade dinâmico

**δ<sub>p</sub>** – Permeabilidade ao vapor de água

**P<sub>ab</sub>** – Porosidade aberta

**R<sub>c</sub>** – Resistência à compressão

**R<sub>f</sub>** – Resistência à tração por flexão

**R<sub>t</sub>** – Resistência à tração pura

**TS** – Taxa de secagem

**VA** – Valor assintótico



# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento do tema

Dada a situação de crise económica que o país atravessa, uma das indústrias que tem sido mais afetada nos últimos anos é a da construção. Tem ocorrido uma grande quebra na produção da atividade, principalmente na execução de construção nova, afetando assim não só as empresas que exercem a respetiva atividade como também todas as indústrias que dependem deste sector.

Segundo o Instituto Nacional de Estatística, de acordo com os últimos estudos efetuados ao parque habitacional português, entre os anos de 2002 e 2011 foi registada uma redução de cerca de 75% do número de novas habitações concluídas [INE, 2013]. No entanto, a atividade de reabilitação em 2011 representava 15,6% de habitações concluídas face aos 1,8% do ano de 2001. Embora este aumento tenha tido um crescimento lento, a atividade de reabilitação de edifícios tem assumido uma maior importância no sector da construção. Quanto ao estado de conservação do edificado, no que toca às estatísticas obtidas em 2011, 28,9% dos edifícios necessitavam de ser intervencionados correspondendo a cerca de um milhão de edifícios [INE, 2013]. Uma das grandes apostas para contornar esta situação passa pelo sector da reabilitação, devido ao elevado número de edificado existente em estado de degradação.

As intervenções de reabilitação e conservação incidem sobretudo nos edifícios antigos, por apresentarem um estado de degradação mais avançado, porém existem edifícios recentes também já com muitas necessidades de intervenção. Uma das deficiências deste tipo de edifícios é ao nível dos rebocos exteriores, devido à sua exposição aos agentes externos durante períodos mais longos, sendo normalmente os primeiros a dar sinais de degradação. Dependendo do estado de conservação dos rebocos, a intervenção poderá passar apenas por ações de conservação, no caso de reparações pontuais ou de consolidação. No entanto, no caso da grande degradação dos revestimentos, poderá ser necessário a substituição total dos rebocos através da aplicação de argamassas de substituição [VEIGA *et al.*, 2010].

Aquando das intervenções nos rebocos exteriores, a argamassa de substituição deverá ser semelhante à existente, respeitando as características do suporte de aplicação, nomeadamente, que apresente uma permeabilidade ao vapor de água semelhante à da camada onde irá ser aplicada, possua resistências mecânicas inferiores às do respetivo suporte e tenha praticamente a mesma deformabilidade que a parede [FARIA, 2007]. Este tipo de argamassas pode também ser aplicado com outra finalidade, nomeadamente como rebocos interiores ou no refechamento de juntas de alvenarias. Contudo, cada tipo de aplicação tem associado características distintas que, grosso modo, podem resumir-se a: boa dureza superficial para rebocos interiores; no caso de rebocos exteriores e para refechamento de juntas principalmente baixa absorção de água, e elevada permeabilidade ao vapor de água [HENRIQUES & FARIA-RODRIGUES, 2006].

As cais são os tipos de ligantes que melhor se enquadram nas argamassas de reabilitação, uma vez que os rebocos antigos eram constituídos por argamassas de cais e areia. No entanto, as cais caíram em desuso com o aparecimento dos cimentos Portland. Estes por sua vez não constituem os ligantes adequados para argamassas de substituição por lhes conferirem resistências mecânicas mais

elevadas, baixa permeabilidade ao vapor de água, menor deformabilidade que o suporte e em introduzir sais suplementares nas argamassas [FARIA *et al.*, 2011].

A investigação tem também um papel importante para a economia do país, na medida em que permite o estudo e o desenvolvimento de novos materiais ou até mesmo a otimização dos materiais existentes, para fazer frente às exigências do mercado. Principalmente no setor da reabilitação do património edificado, a procura de soluções mais vantajosas ou a otimização dos materiais tradicionais utilizados na construção pode ser muito importante. O óxido de grafeno (GO) é um dos materiais mais recentes que têm sido alvo de investigação, fruto dos avanços tecnológicos na área da nanotecnologia. É um material derivado do carbono e possui dimensões muito reduzidas, dentro da escala nanométrica. Foram já realizados alguns estudos de produtos à base de cimento Portland contendo este tipo de nanomaterial, nomeadamente pastas e argamassas, onde foi analisada a sua possível aplicação como reforço em materiais estruturais. Por outro lado, que se tenha conhecimento, a mistura deste material com outro tipo de ligante, como cais aéreas ou hidráulicas, ainda não foram objeto de estudo por parte dos investigadores ligados ao ramo da engenharia civil.

Neste sentido, o presente trabalho procura perceber, através da pesquisa bibliográfica, qual a influência do GO em argamassas à base de cimento. Pretende ainda analisar as possíveis vantagens da adição deste nanomaterial em argamassas tendo como ligante a cal hidráulica natural, com vista a aplicação em edifícios mais recentes ou em intervenções de conservação e reabilitação de edifícios antigos.

## **1.2. Objetivos e metodologia**

É objetivo da presente dissertação perceber quais as vantagens da aplicação de produtos derivados de carbono no setor da construção. Para tal efetua-se uma análise bibliográfica relativa ao uso destes nanomateriais em materiais de construção, nomeadamente em pastas, argamassas e betões. Genericamente trata-se de nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e GO, permitindo deste modo uma análise comparativa entre todos os resultados e compreender o seu efeito no comportamento dos referidos materiais de construção.

Como todos os estudos têm sido realizados em produtos com base em cimento, um outro objetivo da dissertação é avaliar a contribuição da adição de GO nas características de argamassas com base em cal hidráulica natural. Para tal realiza-se uma campanha experimental preliminar com vista a avaliar as vantagens da adição de um GO de produção nacional em argamassas, para diversos tipos de aplicações, sobretudo no setor da conservação e reabilitação de edifícios antigos e mais recentes. Pretende-se avaliar as características mecânicas, microestruturais, térmicas e, sobretudo, o desempenho face à ação da água. Serão produzidas várias amassaduras com diferentes quantidades de GO, tendo as argamassas base numa cal hidráulica natural NHL3.5 de produção nacional. A adição do GO será efetuada com este disperso em água ou diretamente em pó para se avaliar ainda a influência da forma de adição na amassadura.

### **1.3. Estrutura e organização do trabalho**

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, seguidos das referências bibliográficas e respetivos anexos, sendo descritos de forma sucinta nos parágrafos seguintes.

O presente capítulo diz respeito à introdução, onde é feito um enquadramento do tema, são traçados os objetivos e a metodologia adotada e onde é descrita a estrutura organizacional de todo o texto.

O segundo capítulo é inteiramente dedicado à pesquisa e análise bibliográfica efetuada, que traduz todo o estado de conhecimentos atual relativo à aplicação de produtos à base de carbono, tal como o GO, no setor da construção. Por serem materiais relativamente novos na investigação do ramo da engenharia civil, foi procurado, numa primeira fase, efetuar um enquadramento do referido material e depois expor os trabalhos que o têm adicionado em materiais de construção. É feita uma análise e comparação de resultados de forma a concluir as potencialidades que poderá ter no setor da construção.

No terceiro capítulo é descrita toda a campanha experimental efetuada, começando-se pelos materiais utilizados e respetiva caracterização de parte desses materiais, seguida do processo de amassadura (com caracterização no estado fresco), da execução dos provetes e condições de cura a que foram submetidos e, por fim, todos os procedimentos de ensaio adotados e respetivos resultados obtidos.

No quarto capítulo é apresentada uma síntese dos resultados obtidos na campanha experimental, sendo posteriormente efetuado um cruzamento dos parâmetros analisados por forma a perceber os efeitos do óxido de grafeno nas argamassas de cal hidráulica natural e justificar os respetivos resultados. É ainda feita uma avaliação da aplicabilidade das argamassas produzidas, nomeadamente no edificado mais recente e, principalmente, em intervenções de conservação e reabilitação de edifícios antigos.

No quinto e último capítulo são referidas todas as conclusões obtidas ao longo do respetivo trabalho, de uma forma sintetizada, e algumas sugestões para desenvolvimentos futuros.

Nos anexos apresentam-se todas as medições efetuadas nos ensaios que definem a campanha experimental e os resultados médios individuais dos provetes produzidos, e respetivo desvio-padrão associado.



## 2. Nanomateriais derivados do carbono em produtos cimentícios

### 2.1. Nanomateriais aplicados na construção

Nos últimos anos tem sido dada uma elevada importância à utilização dos nanomateriais em diversas áreas, onde a aplicação da ciência e da tecnologia à escala nanométrica veio possibilitar o desenvolvimento de novos produtos, tornando assim a nanotecnologia um forte alvo de investigação.

A definição de nanotecnologia pode ser vista de um modo geral como sendo a área que compreende a manipulação da matéria em escala nanométrica, numa faixa de 1 a 100 nm. O prefixo “nano” significa um bilionésimo ( $10^{-9}$ ), portanto um nanómetro é igual a um bilionésimo de um metro, ou seja,  $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$  [1].

Por conseguinte, são designados como nanomateriais aqueles que têm componentes estruturados com pelo menos uma dimensão inferior a 100 nm. Estes podem ser divididos em diferentes categorias no que toca à forma ou morfologia, dependendo da sua gama nanométrica em diferentes direções espaciais: partículas de dimensão zero (0D), fibras de uma dimensão (1D) ou folhas bidimensionais (2D). Exemplificando para o caso dos produtos derivados do carbono, na categoria de 0D entram os fulerenos e as nanopartículas encapsuladas em carbono, na 1D os nanotubos de carbono e as nanofibras de carbono e, na categoria de 2D, o grafeno [MOSTOFIZADEH *et al.*, 2011].

Os nanomateriais têm duas características fundamentais, que são a reduzida dimensão das partículas e, de acordo com CHUAH *et al.* (2014), grandes áreas superficiais que podem ser exploradas no sector da construção, por exemplo para a reação com a pasta de cimento.

Hoje em dia a Nanotecnologia está presente em quase todo o lado, sendo várias as indústrias que beneficiam da sua aplicação, quer para desenvolvimento de novos produtos ou dispositivos, quer para a sua melhoria. São o caso dos sectores das tecnologias de informação, da energia, do ambiente, da medicina, da segurança alimentar, dos transportes, entre muitos outros.

Um dos sectores onde a Nanotecnologia tem sido objeto de estudo nos últimos anos é na Construção, onde vários investigadores têm procurado perceber as vantagens da utilização de materiais na escala nanométrica incluídos nos materiais e elementos de construção, de modo a potenciar a melhoria nas suas características, nomeadamente ao nível das resistências e da durabilidade.

Tendo em conta os objetivos inicialmente definidos, para a análise da influência da adição de produtos derivados de carbono em materiais de construção, é necessário compreender primeiramente o elemento *carbono*. Este é o sexto elemento mais abundante do universo, podendo encontrar-se sob a forma orgânica ou inorgânica, em que existem vários alótropos, dos quais o carbono amorfo, a grafite e o diamante são os mais conhecidos. Contudo, podem também ser sintetizadas estruturas de carbono com dimensões nanométricas, como é o caso das novas nanoestruturas de carbono, que têm sido descobertas e caracterizadas nos últimos anos. São exemplos os chamados nanotubos de carbono e o grafeno [MARTÍNEZ *et al.*, 2013].

Os referidos nanomateriais de carbono têm atraído uma enorme atenção por parte dos investigadores, tendo sido estudados intensamente por vários ao longo dos últimos anos, devido às

suas estruturas e características únicas, na química, ótica, eletrônica e mecânica [MOSTOFIZADEH *et al.*, 2011].

Segundo ZHU *et al.* (2004), para o sector da construção em particular, tanto as nanopartículas como os nanotubos e as nanofibras de carbono potenciam o desenvolvimento de materiais estruturais mais fortes, mais resistentes e com maior durabilidade. Mais recentemente CHUAH *et al.* (2014) apontam o óxido de grafeno como a nova geração do nano reforço de materiais de construção.

É possível encontrar já alguns estudos realizados no âmbito da aplicação de materiais nanométricos derivados de carbono em materiais de construção. Embora os trabalhos que têm sido desenvolvidos indiquem que a adição de nanomateriais em materiais de construção possa ser uma promessa no sector da Construção, ainda existem algumas limitações para a sua introdução no mercado, como sendo o custo de produção deste tipo de materiais e a sua produção em escala industrial.

A utilização de materiais nanométricos com base em carbono, como os nanotubos de carbono (CNT), as nanofibras de carbono (CNF) e o óxido de grafeno (GO), têm sido ultimamente alvo de grande interesse por parte dos investigadores ligados ao estudo dos materiais à base de cimento, devido às melhorias que conferem nas propriedades mecânicas, químicas, térmicas e elétricas, e por oferecerem um bom desempenho como materiais poliméricos de reforço [BABAK *et al.*, 2014].

Os estudos que têm sido realizados até à data em torno desta temática têm como base materiais cimentícios não havendo ainda indícios da utilização de cais aéreas ou cais com propriedades hidráulicas.

## **2.2. Nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e óxido de grafeno**

### **Nanotubos de carbono – CNT**

Os nanotubos de carbono são nanomateriais que possuem um diâmetro da ordem de um nanómetro, podendo o comprimento chegar à micro-escala. Podem ser divididos em duas categorias: em nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) ou de parede múltipla (MWCNTs). De um modo geral, um SWCNT é uma estrutura formada por uma folha de grafeno enrolada formando um tubo cilíndrico, do mesmo modo, um MWCNT consiste numa estrutura de várias camadas concêntricas de grafeno enroladas formando um elemento tubular [2], ambos visíveis na *Figura 2.1*.

Ao longo dos últimos anos têm sido desenvolvidos uma vasta gama de trabalhos relativos a materiais cimentícios contendo este nanomaterial, onde tem sido mais utilizados os MWCNTs, possivelmente por serem produzidos mais facilmente e com menor custo que os SWCNTs [HERBST *et al.*, 2004].

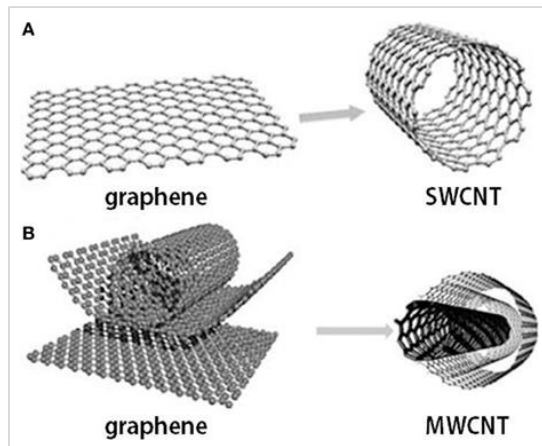


Figura 2.1 – Representação das estruturas de nanotubos de carbono de parede simples (A) e de parede múltipla (B) formadas através de folhas de grafeno [VIDU *et al.*, 2014]

### Nanofibras de carbono – CNF

As nanofibras de carbono consistem em várias folhas de grafeno empilhadas, orientadas com um certo ângulo em relação ao eixo da fibra [LEITÃO, 2013], como é possível observar na *Figura 2.2*. O referido nanomaterial derivado do carbono possui propriedades semelhantes aos CNTs, embora com menor custo de produção [KANG *et al.*, 2006].

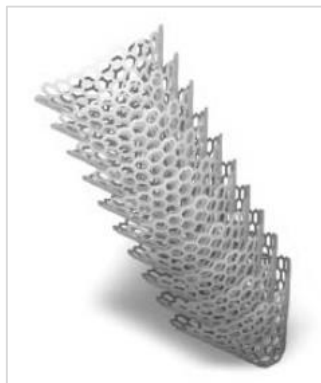


Figura 2.2 – Representação da estrutura das nanofibras de carbono [adaptado de SATO *et al.*, 2005]

### Óxido de grafeno – GO

O óxido de grafeno é uma forma do grafeno com oxigénio contendo grupos funcionais na sua superfície, tais como ácidos carboxílicos, hidroxilos e epóxidos [HORSZCZARUK *et al.*, 2015], podendo ser observado na *Figura 2.3* a representação da sua estrutura.

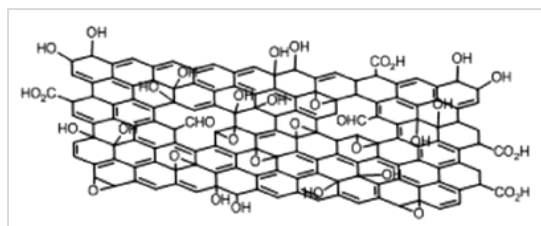


Figura 2.3 – Representação da estrutura do óxido de grafeno [MOVAHED *et al.*, 2014]

Dos nanomateriais em estudo, o GO é a nanoestrutura de carbono mais recentemente utilizada na investigação, sendo possível encontrar já alguns trabalhos desenvolvidos por vários investigadores, onde têm vindo a ser aplicados sobretudo como material de reforço em produtos cimentícios. As nanofolhas de GO são caracterizadas por terem elevadas superfícies específicas, por serem intensamente hidrofílicas e em mostrar elevada resistência e flexibilidade [LV *et al.*, 2014b; MOHAMMED *et al.*, 2015].

### 2.3. Estudos com produtos cimentícios contendo nanomateriais derivados do carbono

Tendo em linha de conta os objetivos deste trabalho, inicialmente referidos, procurou-se perceber qual a influência da utilização de materiais à escala nano derivados de carbono em materiais de construção. Para tal, a pesquisa efetuada não se limitou apenas à recolha de informação de estudos em torno de argamassas, mas também a outros tipos de produtos, tais como pastas e betões. Daqui resultou uma síntese sobre alguns dos trabalhos já desenvolvidos por vários investigadores, como referido no ponto 2.1, apenas com o cimento como ligante principal nos referidos materiais de construção.

O cimento é um dos materiais mais utilizados em todo o mundo no ramo da Construção, sendo o principal componente na formação de certos materiais de construção, como é o caso das argamassas e betões. Quando misturado com a água, dá origem a um conjunto de reações químicas de hidratação, resultando numa pasta que, após endurecer, mantém a sua resistência e estabilidade. É classificado como sendo um ligante hidráulico, significando que tem a capacidade de endurecer tanto em contacto com a água como em contacto com o ar, mantendo a sua resistência ao longo do tempo [COUTINHO, 1988].

Produtos à base de cimento, embora apresentem boa resistência à compressão, são geralmente frágeis e têm muito baixa resistência à tração. Os métodos utilizados até hoje para aumentar as resistências destes produtos passam pela adição de materiais de reforço, tais como varões de aço ou vários tipos de fibras. No entanto este reforço não tem qualquer efeito sobre a microestrutura da pasta de cimento endurecido, cuja elevada fragilidade se mantém, conduzindo assim mais facilmente à ocorrência de fissuração e resultando numa pasta com pouca durabilidade [LV *et al.*, 2014b; LV *et al.*, 2013].

Os progressos que têm surgido no campo dos nanomateriais apresentam oportunidades valiosas para aumentar o desempenho dos produtos cimentícios, uma vez que os estudos que se



seguem sugerem que este tipo de materiais pode se interligar com os produtos de hidratação do cimento e atuar no controle da sua forma cristalina, de modo a aumentar as resistências e a durabilidade dos produtos cimentícios endurecidos.

É de salientar que trabalhos relacionados com a aplicação de nanomateriais em betão ainda são escassos. No entanto, é possível encontrar já alguma literatura relacionada com pastas e/ou argamassas de cimento contendo nanomateriais derivados do carbono, pelo que serão apresentados nos parágrafos seguintes os resultados obtidos referentes à análise bibliográfica, centrados mais especificamente nos estudos contendo os CNTs, as CNFs e o GO. Os estudos que têm vindo a ser desenvolvidos pelos investigadores têm incidido sobretudo sobre as propriedades microestruturais, mecânicas (entre as quais as resistências à compressão, à tração por flexão e, nalguns casos, à tração pura) e também no processo de hidratação dos respetivos produtos.

### 2.3.1. Informação de base de estudos anteriores

De forma a facilitar a compreensão dos resultados que serão expostos referentes à adição deste tipo de nanomateriais a produtos cimentícios, é apresentado nos quadros 2.1, 2.2 e 2.3 um breve resumo dos objetivos e também a origem dos nanotubos de carbono (CNTs), das nanofibras de carbono (CNFs) e do óxido de grafeno (GO), respetivamente.

Quadro 2.1 – Resumo e origem dos nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) utilizados nos produtos cimentícios

Referência bibliográfica	Resumo	Origem
LI <i>et al.</i> , 2005	Investigaram o efeito dos MWCNTs tratados superficialmente no comportamento mecânico e microestrutura de produtos cimentícios (pastas e argamassas)	Fornecidos por <i>Shenzhen NANO-Technology Company. Ltd</i> (China)
CWIRZEN <i>et al.</i> , 2008	Investigaram os efeitos do método de decoração de superfície dos MWCNTs nas propriedades mecânicas das pastas de cimento produzidas	- MWCNTs puros: fornecidos por <i>Center for New Materials of Helsinki University of Technology</i> (Finlândia) - MWCNTs funcionalizados: fornecidos por <i>Nanocyl</i> (Bélgica)
XU <i>et al.</i> , 2015	Investigaram a microestrutura e as resistências mecânicas de pastas cimentícias contendo MWCNTs	Fornecidos por <i>Shenzhen Nanotech Port Co. Ltd</i> (China)

Do Quadro 2.1 verifica-se que os nanotubos de carbono foram sempre utilizados na forma de MWCNTs para a aplicação em pastas e argamassas à base de cimento, nomeadamente para perceber o efeito na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos referidos produtos à base de cimento. É

ainda verificado que o referido nanomaterial foi sempre fornecido por empresas especializadas na síntese deste tipo de material.

Quadro 2.2 – Resumo e origem das nanofibras de carbono (CNF) utilizadas nos produtos cimentícios

Referência bibliográfica	Resumo	Origem
GALAO <i>et al.</i> , 2012	Investigaram o efeito das CNFs nas propriedades mecânicas e na durabilidade das argamassas à base de cimento e a corrosão de varões de aço incorporados em pastas cimentícias	Fornecidos por <i>Grupo Antolín, Inc.</i> (Espanha)
PEYVANDI <i>et al.</i> , 2013	Procuraram obter a melhor combinação do reforço à nano (CNFs) e micro escala (fibras de aço e PVA) na produção de dois tipos de betões (HSC e UHPC)	n/d
GALAO <i>et al.</i> , 2014	Investigaram a viabilidade de pastas cimentícias incorporando CNFs como elementos de aquecimento	Fornecidos por <i>Grupo Antolín-Irausa, S.A.</i> (Espanha)

NOTA: n/d = não descrito no documento consultado

Do Quadro 2.2 é observado o uso das CNFs tanto em pastas como em argamassas ou betões, sendo o referido nanomaterial também obtido comercialmente. Nestes trabalhos foi analisada a influência das CNFs nas propriedades mecânicas, no controlo da corrosão e na capacidade de aquecimento dos produtos à base de cimento.

Do quadro 2.3 sobressai o facto de grande parte dos investigadores se terem baseado no Método de Hummers para a síntese do GO [HUMMERS & OFFEMAN, 1958] embora fazendo algumas modificações quer ao nível dos reagentes quer ao nível dos parâmetros de síntese utilizados (tempos, temperatura, etc). De um modo geral, este método permite obter o GO quimicamente através da oxidação das folhas de grafite seguida da respetiva exfoliação, utilizando reagentes químicos fortes [MARTÍNEZ *et al.*, 2013]. Por outro lado, num estudo mais recente são já adquiridos por via comercial.

Com a adição deste tipo de nanomaterial procuraram essencialmente perceber os efeitos na microestrutura, nas propriedades mecânicas ou até comportamento face à ação da água dos produtos de cimento produzidos.

De forma a complementar a informação apresentada no quadro anterior, no que respeita ao estudo de CHEN *et al.* (2015), o GO tem uma aplicação diferente do que nos outros trabalhos. O referido nanomaterial é utilizado como agente dispersivo com o intuito de proporcionar uma boa dispersão das fibras de carbono (CF) na matriz cimentícia.

Quadro 2.3 - Resumo e origem do óxido de grafeno (GO) utilizado nos produtos cimentícios

Referência bibliográfica	Resumo	Origem do GO
LV <i>et al.</i> , 2013	Investigaram o efeito das nanofolhas de GO no comportamento mecânico e microestrutura de argamassas cimentícias	Sintetizado através do método de Hummers modificado: mistura de pó de grafite com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaNO <sub>3</sub> , KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e água desionizada
LV <i>et al.</i> , 2014a	Procuraram introduzir diferentes tamanhos de GO em pastas de cimento de modo a perceber os efeitos na microestrutura e comportamento mecânico	Mesmo método de síntese
LV <i>et al.</i> , 2014b	Investigaram o efeito das nanofolhas de GO no comportamento mecânico e microestrutura de pastas cimentícias	Mesmo método de síntese
BABAK <i>et al.</i> , 2014	Investigaram o desempenho do GO em argamassas de cimento com o intuito de melhorar as respectivas propriedades mecânicas	Mesmo método de síntese, mas com reagentes diferentes (NaNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KMnO <sub>4</sub> , HCl e água desionizada)
HORSZCZARUK <i>et al.</i> , 2015	Avaliaram como o GO pode afetar a microestrutura e o módulo de Young de uma argamassa de cimento	Mesmo método de síntese, mas com reagentes diferentes (KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HCl e água)
MOHAMMED <i>et al.</i> , 2015	Investigaram as propriedades de transporte de argamassas cimentícias incorporando nanofolhas de GO	Fornecido sob a forma de solução de dispersão de água por <i>Graphenea Company</i> (Espanha)
PAN <i>et al.</i> , 2015	Investigaram o efeito das nanofolhas de GO no comportamento mecânico de pastas cimentícias	Mesmo método de síntese, mas com reagentes diferentes (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HCl e água destilada)
CHEN <i>et al.</i> , 2015	Investigaram o efeito das fibras de carbono, tratadas superficialmente com GO, no comportamento mecânico de argamassas à base de cimento	Mesmo método de síntese, mas com reagentes diferentes (NaNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HCl e água desionizada)

Nos quadros 2.4, 2.5 e 2.6 estão presentes os materiais utilizados na produção dos produtos cimentícios, nomeadamente de pastas, argamassas e betões. São descritos o tipo e as quantidades do nanomaterial utilizado, o tipo de cimento, a relação água/cimento (A/L) e a adição ou não de outros materiais. As dosagens de nanomaterial e a relação A/L são expressas em função da massa de cimento (%wt). É importante referir que em todos os trabalhos mencionados foi utilizado apenas o cimento Portland do tipo I, variando apenas as classes de resistência aos primeiros dias.

Quadro 2.4 – Materiais utilizados na produção de pastas de cimento efetuadas nos trabalhos analisados

	Referência bibliográfica	Materiais utilizados			
		Nanomaterial	Cimento	A/L (wt)	Outros
CNT	LI <i>et al.</i> , 2005	0 e 2 %wt MWCNTs	Portland	0.45	-
	CWIRZEN <i>et al.</i> , 2008	0 - 0.042 %wt MWCNTs puros	Portland CEMI 42,5 N	0.25 e 0.3	-
		0 - 0.15 %wt MWCNTs funcionalizados		0.3 e 0.4	-
	XU <i>et al.</i> , 2015	0, 0.025, 0.05, 0.1 e 0.2 %wt MWCNTs	Portland CEMI 42,5	0,33	-
CNF	GALAO <i>et al.</i> , 2012	0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75 e 2 %wt CNF	Portland CEMI 52,5 R	0.5	SP
	GALAO <i>et al.</i> , 2014	0, 1, 2 e 5 %wt CNF	Portland CEMI 52,5 R	0.35, 0.42, 0.5 e 1	-
GO	LV <i>et al.</i> , 2014a	0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 e 0,06 %wt GO	Portland CEMI 42,5 R	0.3	SP do tipo PC
	LV <i>et al.</i> , 2014b	0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 e 0,06 %wt GO	Portland CEMI 42,5 R	0.29	SP do tipo PC
	PAN <i>et al.</i> , 2015	0 e 0.05 %wt GO	Portland CEMI	0.5	-

NOTA: SP = superplastificante; PC = policarboxílico

Do Quadro 2.4, referente às pastas cimentícias produzidas, realça-se o facto de serem consideradas dosagens um pouco maiores de MWCNTs e CNFs quando em comparação com as dosagens de GO. A relação A/L difere de trabalho para trabalho e verifica-se a utilização de um adjuvante (superplastificante) em alguns dos respetivos trabalhos, sendo consideradas dosagens ligeiramente mais elevadas que para os nanomateriais. Apenas no estudo de LV *et al.* (2014a) é referido que o uso de superplastificante pode promover a formação de cristais maiores e mais densos durante o processo de cura, alterando a microestrutura da pasta de cimento conduzindo assim ao aumento da resistência à compressão.

No que toca a argamassas de cimento, de acordo com o Quadro 2.5, constata-se que as quantidades de GO adotadas pelos investigadores variam, sendo que parte destes consideram dosagens superiores a 0,1 %wt enquanto outros consideram quantidades inferiores a este valor. Grande parte dos autores adotaram praticamente o mesmo traço em massa, à volta de 1:3. A relação A/L neste caso também varia de autor para autor e a utilização de um adjuvante/ aditivo observa-se apenas em alguns trabalhos. Tanto no estudo de LV *et al.* (2013) como no de MOHAMMED *et al.* (2015) o superplastificante foi utilizado com o objetivo de reduzir o consumo de água sem que ocorra a perda

de fluidez das argamassas de cimento. Já no estudo de CHEN *et al.* (2015) foi utilizada metil celulose para dispersar previamente a solução de GO-CFs, então para misturar aos restantes constituintes da argamassa.

Quadro 2.5 - Materiais utilizados na produção de argamassas de cimento efetuadas nos trabalhos analisados

	Referência bibliográfica	Materiais utilizados				
		Nanomaterial	Cimento	A/L (wt)	Outros	Traço
<b>CNT</b>	LI <i>et al.</i> , 2005	0 e 0.5 %wt MWCNTs	Portland	0.45	Areia natural normalizada	1:1.5
<b>CNF</b>	GALAO <i>et al.</i> , 2012	0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75 e 2 %wt CNF	Portland CEMI 52,5 R	0.5	Areia de sílica normalizada e SP	1:3
<b>GO</b>	LV <i>et al.</i> , 2013	0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 e 0.05 %wt GO	Portland CEMI 42,5 R	0.4	Areia e SP do tipo PC	1:3
	BABAK <i>et al.</i> , 2014	0, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 1.5 e 2 %wt GO	Portland CEMI	0.4	Areia normalizada	1:3
	HORSZCZARUK <i>et al.</i> , 2015	0 e 3 %wt GO	Portland CEMI 42,5 R	0.6	Areia	1:3.1
	MOHAMMED <i>et al.</i> , 2015	0, 0.01, 0.03 e 0.06 %wt GO	Portland	0.344	Areia e SP	1:3
	CHEN <i>et al.</i> , 2015	0, 0.1, 0.2, 0.3 e 0.4 %wt CF-GO	Portland 42,5	0.48	Areia, fibras de carbono e metil celulose	1:1

NOTA: O traço das argamassas é da forma cimento:areia, em massa

Quadro 2.6 – Materiais utilizados na produção dos betões por PEYVANDI *et al.* (2013)

Tipo de betão	Materiais utilizados			
	Nanomaterial	Cimento	A/L (wt)	Outros
HSC + PVA	0 - 0,07 %vol CNF	Portland CEMI	0,37	Sílica de fumo, areia, granito, SP e fibras PVA
UHPC + SF	0 - 0,97 %vol CNF	Portland CEMI	0,2	Sílica de fumo, areia, granito, SP e fibras de aço
UHPC + PVA	0 - 0,1 %vol CNF	Portland CEMI	0,2	Sílica de fumo, areia, granito, SP e fibras PVA

NOTA: %vol = dosagens de nanomaterial expressas em relação ao volume de betão

No *Quadro 2.6* apresentam-se os materiais utilizados para a produção de dois tipos de betões: um betão de elevada resistência (HSC), com a adição de fibras PVA; um betão de desempenho ultraelevado (UHPC), com a adição de fibras de aço ou fibras PVA. Daqui verifica-se que em ambos os betões também foram adicionados sílica de fumo e um superplastificante, no entanto foi adicionado menos água ao betão UHPC uma vez que apresenta uma razão A/L mais baixa.

### 2.3.2. Caracterização dos nanomateriais

As dimensões e as superfícies específicas dos nanomateriais utilizados nos trabalhos realizados pelos investigadores anteriormente citados encontram-se descritas nos quadros que se seguem, sendo estes valores médios. O *Quadro 2.7* é referente aos CNTs e às CNFs, indicando os respetivos diâmetros e comprimentos, e o *Quadro 2.8* é referente ao GO, com indicação das espessuras e respetivos comprimentos.

Quadro 2.7 – Propriedades dos nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) e das nanofibras de carbono (CNF)

Referência bibliográfica	Nanomaterial	Técnica utilizada	Diâmetro [nm]	Comprimento [μm]	Superfície específica [m <sup>2</sup> /g]
LI <i>et al.</i> , 2005	MWCNTs	TEM	20 - 40	dezenas de μm	40 - 300
CWIRZEN <i>et al.</i> , 2008	MWCNTs funcionalizados	n/d	10	2 - 4	n/d
XU <i>et al.</i> , 2015	MWCNTs	SEM	40 - 80	5 - 15	40 - 300
GALAO <i>et al.</i> , 2012	CNFs	n/d	n/d	n/d	n/d
PEYVANDI <i>et al.</i> , 2013	CNFs	n/d	60 - 150	30 - 100	50 - 60
GALAO <i>et al.</i> , 2014	CNFs	TEM/SEM	20 - 80	30	150 - 200

NOTAS: n/d = não descrito no documento consultado

Observando o *Quadro 2.7* verifica-se que tanto os MWCNTs como as CNFs possuem comprimentos na microescala, sendo apenas os respetivos diâmetros pertencentes à escala nanométrica. Ambos os nanomateriais possuem grandes áreas superficiais específicas quando em comparação com as do cimento Portland, que de acordo com BABAK *et al.* (2014) e LV *et al.* (2014a) andam à volta de 0,28 e 0,399 m<sup>2</sup>/g respetivamente. Verifica-se também que em alguns estudos estes parâmetros foram possíveis de determinar através de imagens TEM ou SEM.

Por outro lado, com base no *Quadro 2.8*, realça-se o facto das espessuras do GO apresentarem dimensões ainda mais reduzidas dentro da nanoescala, quando comparadas com os diâmetros dos

nanomateriais descritos no quadro anterior, onde também alguns dos tamanhos das nanofolhas de GO utilizadas conseguem ter tamanhos nanométricos. Para a determinação de algumas das características do GO expostas no respetivo quadro, parte dos investigadores utilizaram imagens SEM sendo que outros fizeram uma estimativa através de AFM.

Quadro 2.8 – Propriedades do óxido de grafeno

Referência bibliográfica	Técnica	Espessura [nm]	Tamanho [nm]	Superfície específica [m <sup>2</sup> /g]
LV <i>et al.</i> , 2013	AFM	8	80 – 260	n/d
LV <i>et al.</i> , 2014a	AFM	27.6, 9.5 e 3.4	430, 180 e 72	n/d
LV <i>et al.</i> , 2014b	AFM	6	200 - 600	n/d
BABAK <i>et al.</i> , 2014	SEM	20	n/d	n/d
HORSZCZARUK <i>et al.</i> , 2015	AFM	0,86	n/d	n/d
MOHAMMED <i>et al.</i> , 2015	n/d	n/d	n/d	n/d
PAN <i>et al.</i> , 2015	SEM	1	(1 – 200)x10 <sup>3</sup>	n/d
CHEN <i>et al.</i> , 2015	AFM	1	n/d	n/d

NOTAS: n/d = não descrito no documento consultado

### 2.3.3. Dispersão dos nanomateriais na matriz cimentícia

De modo a obter um bom desempenho dos produtos cimentícios aquando da adição de nanomateriais, estes têm de ser primeiramente dispersos para serem depois misturados a outros materiais, resultando num produto mais homogêneo. Isto porque irão surgir elevadas forças atrativas de van der Waals entre as nanofibras, havendo uma tendência para que estas se juntem em aglomerados difíceis de dispersar [HORSZCZARUK *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2015]. No *Quadro 2.9* são apresentados de um modo sintético os métodos de dispersão dos nanomateriais adotados pelos investigadores nos trabalhos analisados, de modo a tentar colmatar o efeito anterior, incluindo os produtos químicos (quando adicionados para melhorar a ligação com a matriz de cimento) e o mecanismo de dispersão utilizado.

Do *Quadro 2.9* verifica-se que, para prevenir a referida aglomeração das nanoestruturas e facilitar a sua dispersão na matriz cimentícia, alguns investigadores optaram pela adição de produtos químicos à solução aquosa de nanomateriais aplicando posteriormente um processo de dispersão (sonicação), no entanto noutros trabalhos não são aplicados quaisquer produtos na solução aquosa sendo apenas submetidos a sonicação. Este método de dispersão que tem vindo a ser utilizado consiste na aplicação de ultrassons para agitar ou romper as partículas numa solução [3].

Quadro 2.9 – Métodos de dispersão dos nanomateriais adotados por vários investigadores

	Referência bibliográfica	Produto cimentício	Dispersão dos nanomateriais	
			Produtos utilizados	Mecanismo
CNT	LI <i>et al.</i> , 2005	Pastas e argamassas	Tratamento superficial dos MWCNTs com solução de ácido sulfúrico e ácido nítrico	Por sonicação durante 3 h
	CWIRZEN <i>et al.</i> , 2008	Pastas	Surfatante (PAA ou goma-arábica)	Em água por sonicação durante 2 a 15 min
	XU <i>et al.</i> , 2015	Pastas	Surfatante (TNWDIS)	Em água por sonicação (30 min) e centrifugação (30 min)
CNF	GALAO <i>et al.</i> , 2012	Pastas e argamassas	Nenhum	Em água destilada por sonicação
	PEYVANDI <i>et al.</i> , 2013	Betões	Surfatante (PAA)	Em água por sonicação durante 30 min
	GALAO <i>et al.</i> , 2014	Pastas	Nenhum	Em água destilada através de um misturador de laboratório “high shear” e sonicação
GO	LV <i>et al.</i> , 2013	Argamassas	Nenhum	Em água desionizada por sonicação durante 1 h
	LV <i>et al.</i> , 2014a	Pastas	Nenhum	Em água desionizada por sonicação durante 20/ 40 / 60 min
	LV <i>et al.</i> , 2014b	Pastas	Nenhum	Em água desionizada por sonicação durante 30 min
	BABAK <i>et al.</i> , 2014	Argamassas	Surfatante (SP do tipo PCE)	Em água por sonicação durante 40 min
	HORSZCZARUK <i>et al.</i> , 2015	Argamassas	Nenhum	Em água destilada por sonicação durante 3 h
	MOHAMMED <i>et al.</i> , 2015	Argamassas	Nenhum	Não indicado (dispersão já obtida comercialmente)
	PAN <i>et al.</i> , 2015	Pastas	Nenhum	Em água destilada por sonicação
	CHEN <i>et al.</i> , 2015	Argamassas	Nenhum	Em água desionizada por sonicação (1 h) e por centrifugação (10 min)

Complementando a informação sintetizada no *Quadro 2.9*, dos estudos analisados, o de LI *et al.* (2005) foi o único onde foi aplicado um tratamento de ácido carboxílico aos MWCNTs através da chamada funcionalização das superfícies, isto é, incorporação de grupos moleculares na superfície das fibras de modo a melhorar a afinidade com a matriz de cimento, sendo neste caso através de uma solução mista de ácido sulfúrico e ácido nítrico numa proporção de 3:1 em volume, respetivamente. Daqui conseguiram obter uma elevada força de ligação entre os MWCNTs e a matriz de cimento. Neste estudo também produziram produtos cimentícios incluindo fibras de carbono não tratadas, onde observaram que a ligação já pareceu ser baixa.



CWIRZEN *et al.* (2008) utilizaram MWCNTs puros dispersos em água na presença de um surfatante (PAA ou goma-arábica), e MWCNTs já funcionalizados com grupos carboxílicos (-COOH) dispersos em água apenas na presença de PAA. Daqui concluíram que é conseguida uma dispersão mais estável e homogênea com a adição de MWCNTs funcionalizados a uma solução contendo PAA. Mais recentemente XU *et al.* (2015) optaram pela utilização de um surfatante (TNWDIS) para dispersar os MWCNTs obtendo uma dispersão homogênea durante pelo menos 3 meses.

No estudo efetuado por PEYVANDI *et al.* (2013), a dispersão das CNFs foi realizada em solução aquosa na presença de PAA, este por si só contendo uma elevada densidade de grupos – COOH, resultando numa dispersão do nanomaterial razoavelmente uniforme na pasta de cimento.

Para obter uma boa dispersão dos MWCNTs na matriz cimentícia, é necessário ou a aplicação de um tratamento nas superfícies das respetivas nanofibras ou a adição de agentes dispersivos na solução aquosa, sendo submetidos posteriormente a um processo de dispersão. No entanto, para alcançar o mesmo objetivo, o GO necessita apenas de ser disperso em solução aquosa por sonicação sem qualquer aplicação de tratamento superficial ou adição de produtos químicos.

Na revisão bibliográfica de CHUAH *et al.* (2014) concluíram que para além da dispersão das nanofolhas de GO em solução aquosa é também necessário permanecer dispersas na matriz cimentícia para um reforço mais eficaz, não sendo necessário a adição de outros produtos químicos. O mesmo pode ser concluído pelos trabalhos de LV *et al.* (2013) e de LV *et al.* (2014b) que, sem qualquer adição de surfatantes, conseguiram obter uma dispersão das nanofolhas de GO em solução aquosa com muito boa estabilidade, defendendo que a presença de grupos hidrofílicos nas superfícies do GO facilita a sua dispersão. HORSZCZARUK *et al.* (2015) também não adicionaram nenhum outro produto no processo de dispersão do GO, notando que não se formaram aglomerados nas argamassas cimentícias. Não foi observada qualquer deposição de partículas nem precipitação da solução de dispersão do GO no estudo desenvolvido por PAN *et al.* (2015), permanecendo estável durante pelo menos 1 hora.

BABAK *et al.* (2014) optaram pela adição de um superplastificante do tipo PCE no processo de dispersão do GO, com o objetivo de melhorar as propriedades de aderência das respetivas nanofolhas, resultando num nanomaterial bem disperso na matriz de cimento (para a dosagem de 1,5 %wt de GO, em relação à massa do cimento), não sendo visível qualquer aglomeração entre as respetivas nanofolhas. Ainda concluíram que o aumento da dose de GO para 2 %wt, mantendo a proporção de A/L, causa dificuldades em dispersar o nanomaterial dentro da matriz cimentícia, devido a uma maior presença de grupos hidrofílicos nas superfícies do respetivo nanomaterial.

No estudo de CHEN *et al.* (2015), o GO foi inicialmente disperso em solução aquosa, sendo observado uma boa dispersão, e de seguida foi procedida a aplicação do método de deposição eletroforético, método este utilizado para a deposição de nanofolhas de GO nas superfícies das fibras de carbono (CF).

Outro aspeto já analisado foi a influência da duração do tratamento de dispersão aplicado ao GO nas suas dimensões. No estudo de LV *et al.* (2014a), para o processo de dispersão do nanomaterial, foi aplicada a técnica de sonicação durante 20, 40 e 60 min, estando os resultados expostos no *Quadro 2.10*.

Quadro 2.10 – Influência da duração do tratamento de dispersão aplicado às nanofolhas de GO nas suas dimensões [adaptado de LV *et al.*, 2014a]

GO	Original	Sonicação		
		20 min	40 min	60 min
Tamanho [nm]	760	430	180	72
Espessura [nm]	124	27,6	9,5	3,4

Daqui observou-se que para 20 e 40 min, apenas as espessuras das nanofolhas de GO permanecem na escala nanométrica. Quando aplicada sonicação de 60 min, tanto a espessura como o tamanho das nanofolhas de GO permanecem com dimensões nanométricas. HORSZCZARUK *et al.* (2015) também conseguiram obter nanofolhas de GO à volta de 0,86 nm por aplicação de 3 h de sonicação, onde em estudos anteriores observaram que os flocos de grafite iniciais tinham uma espessura variando entre 156 a 171 nm. Neste trabalho não foi adicionado nenhum surfatante no processo de dispersão do GO, sugerindo que não se formaram aglomerados nas argamassas cimentícias. Com base nestes dois estudos pode ser concluído que quanto maior for o tempo de sonicação aplicado no processo de dispersão do GO, menor são as suas espessuras obtidas na escala nanométrica.

O GO tem sido obtido sobretudo a partir da oxidação de folhas de grafite, com base no método de Hummers modificado, resultando na formação de grupos funcionais contendo oxigénio que, ao penetrarem as várias placas de grafite, aumentam a distância entre as camadas. Este aumento causa o enfraquecimento da interação entre camadas e resulta na esfoliação da grafite dando origem ao GO [LV *et al.*, 2014b]. É este aspeto que faz com que este nanomaterial seja mais facilmente disperso em solução aquosa do que os MWCNTs e as CNFs.

O facto das nanofolhas de GO serem facilmente dispersas e não se aglomerarem entre si quando adicionadas à pasta, indicando uma dispersão homogénea que possibilita uma forte ligação com a matriz de cimento, leva a acreditar que poderá trazer melhores resultados no comportamento dos produtos cimentícios.

#### 2.3.4. Procedimentos adotados e condições de cura

Após a dispersão dos nanomateriais em solução aquosa, os procedimentos adotados na produção dos produtos cimentícios contendo nanomateriais e as condições de cura a que foram expostos os provetes, nos trabalhos desenvolvidos pelos investigadores descritos no ponto 2.3.1, são observados nos quadros 2.11, 2.12 e 2.13, respetivamente para os CNTs, as CNFs e o GO.

Quadro 2.11 – Procedimentos adotados pelos investigadores para a produção dos provetes incluindo nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs) e condições de cura a que foram expostos

Referência bibliográfica	Produto cimentício	Procedimento	Condições de cura
LI <i>et al.</i> , 2005	Pastas e argamassas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mistura do cimento, da dispersão de MWCNTs e da areia (quando necessário) num misturador rotativo de pá plana durante 3 min; adição da restante água e do SP misturando durante 5 min</li> <li>- Colocação em moldes prismáticos, submetendo a vibração; colocação de panos molhados sobre os moldes</li> <li>- Desmoldagem após 24 h</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cura em água numa sala com temperatura controlada a 30 °C</li> <li>- 24 h antes dos ensaios, secos em estufa a 50 ± 2 °C</li> </ul>
CWIRZEN <i>et al.</i> , 2008	Pastas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilização de um misturador de vácuo de pequeno volume</li> <li>- Colocação em moldes prismáticos de teflon, sem qualquer aplicação de vibração</li> </ul>	n/d
XU <i>et al.</i> , 2015	Pastas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Colocação da dispersão de MWCNTs e da água num recipiente e agitação durante 1 min; posterior adição do cimento e agitação durante 5 min</li> <li>- Colocação em moldes prismáticos, submetendo a vibração</li> <li>- Desmoldagem após 24 h</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cura em água a 30 °C</li> <li>- A temperatura ambiente durante 3 h, até ensaios</li> </ul>

Com base no *Quadro 2.11* verifica-se que os investigadores adotam procedimentos diferentes na mistura da dispersão dos MWCNTs com o cimento, sendo num caso a mistura do cimento logo com a dispersão ou, no outro caso, primeiramente a mistura da dispersão com a restante água e só depois é adicionado o cimento. Verifica-se também que, de acordo com a informação que foi possível recolher, após a desmoldagem os provetes foram submetidos a uma cura em água à temperatura de 30 °C sendo depois secos antes da realização dos ensaios.

Do *Quadro 2.12* sobressai o facto de os investigadores seguirem o mesmo procedimento para a mistura da dispersão das CNFs com o cimento, no caso das pastas e argamassas. Para a produção dos betões, sendo uma mistura mais complexa, foram adicionados o cimento e o SP à dispersão das CNFs e toda esta mistura foi submetida a um tratamento de sonicação sendo posteriormente misturados aos restantes materiais. É observado também que as pastas são submetidas às mesmas condições de cura, sendo consideradas humidades relativas de 100%, no entanto as curas das argamassas e dos betões variam.

Quadro 2.12 – Procedimentos adotados pelos investigadores para a produção dos provetes incluindo nanofibras de carbono (CNFs) e condições de cura a que foram expostos

Referência bibliográfica	Produto cimentício	Procedimento	Condições de cura
GALAO <i>et al.</i> , 2012	Pastas e argamassas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mistura da dispersão de CNFs com o cimento, a areia (no caso das argamassas) e o SP num misturador de laboratório durante 5 min</li> <li>- Colocação em moldes prismáticos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pastas: câmara climática a 20 °C e 100% HR durante 32 dias</li> <li>- Argamassas: 20 °C e 80% HR até ensaios</li> </ul>
PEYVAND I <i>et al.</i> , 2013	Betão	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adição do SP à dispersão de CNFs e agitação entre 12 a 15 h, sendo submetida posteriormente a sonicação</li> <li>- Mistura dos materiais secos num misturador durante 5 min; adição da água com a solução aquosa obtida e mais 3 min; adição das fibras de aço ou PVA e mais 2 min</li> <li>- Colocação em moldes prismáticos e cilíndricos, submetendo a vibração</li> <li>- Desmoldagem após 20 h</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nos moldes a temperatura ambiente, durante 20 h</li> <li>- Cura a vapor a 70 °C durante 48 h</li> <li>- A temperatura ambiente e 50% HR, até ensaios</li> </ul>
GALAO <i>et al.</i> , 2014	Pastas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mistura de todos os componentes com adição da solução de CNFs durante 5 min</li> <li>- Colocação em moldes prismáticos</li> <li>- Desmoldagem após 24h</li> </ul>	A 20 °C e 100% HR até ensaios

Com base no Quadro 2.13, constata-se que na produção de pastas à base de cimento os procedimentos que têm sido adotados passam primeiramente pela mistura da dispersão de GO com a restante água necessária e o SP (quando utilizado), adicionando de seguida o cimento ou, por outro lado, misturam-se de imediato todos os materiais. No que toca à produção de argamassas cimentícias, os investigadores têm optado sobretudo por três métodos diferentes: numa primeira fase pela mistura do cimento e da dispersão de GO, sendo posteriormente adicionada a areia; podendo ainda ser feita a mistura do cimento e da areia, adicionando depois a dispersão de GO; ou logo pela mistura de todos os materiais. Após a desmoldagem dos provetes, estes são expostos praticamente às mesmas condições de cura. No geral, são colocados sob condições controladas de temperatura e humidade relativa, sendo nalguns casos em condições ambientes, em água com temperatura controlada ou até mesmo em hidróxido de cálcio.

No trabalho desenvolvido por CHEN *et al.* (2015), é ainda adicionado na produção das argamassas um aditivo (metil celulose) utilizado como dispersante primário. Neste caso, numa primeira fase, o referido aditivo é misturado à água de amassadura, sendo posteriormente misturado a dispersão GO-CF e, por fim, adicionados o cimento e a areia.

Quadro 2.13 – Procedimentos adotados pelos investigadores para a produção dos provetes incluindo óxido de grafeno (GO) e condições de cura a que foram expostos

Referência bibliográfica	Produto cimentício	Procedimento	Condições de cura
LV <i>et al.</i> , 2013	Argamassa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mistura do cimento, da areia, da água, do SP e da dispersão de GO</li> <li>- Colocação em moldes prismáticos</li> <li>- Desmoldagem após 24 h</li> </ul>	A 20 °C e 95% HR até ensaios
LV <i>et al.</i> , 2014a	Pasta	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mistura da água, do SP e da dispersão de GO num recipiente de aço inoxidável; adição do cimento sendo submetido a rotação mecânica durante 2 min</li> <li>- Colocação em moldes prismáticos</li> <li>- Desmoldagem após 24 h</li> </ul>	A 20 ± 1 °C e 90% HR até ensaios
LV <i>et al.</i> , 2014b	Pasta	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mistura do cimento, da água, do SP e da dispersão de GO</li> <li>- Colocação em moldes prismáticos</li> <li>- Desmoldagem após 24 h</li> </ul>	A 20 ± 1 °C e 90% HR até ensaios
BABAK <i>et al.</i> , 2014	Argamassa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mistura do cimento e da dispersão de GO (com SP) num misturador rotativo de pá plana, durante 30 s; adição da areia e rotação durante mais 3,5 min</li> <li>- Colocação nos moldes expostos a 50% HR</li> <li>- Desmoldagem após 24 h</li> </ul>	Em água a 23 ± 2 °C até ensaios
HORSZCZARUK <i>et al.</i> , 2015	Argamassa	Mistura do cimento e da dispersão de GO; adição da areia	Câmara climática a temperatura constante de 20 °C
MOHAMMED <i>et al.</i> , 2015	Argamassa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mistura do cimento e da areia num misturador mecânico, durante 2 min; adição da dispersão de GO e rotação durante mais 5 min</li> <li>- Colocação em moldes cilíndricos, sendo submetidos a vibração</li> <li>- Desmoldagem após 24 h</li> </ul>	A temperatura ambiente até ensaios
PAN <i>et al.</i> , 2015	Pasta	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mistura do cimento e da dispersão de GO num misturador mecânico, durante 5min</li> <li>- Colocação em moldes prismáticos ou cúbicos; vibração durante 15 a 30s; moldes cobertos com folhas de polietileno</li> <li>- Desmoldagem após 24 h</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Em hidróxido de cálcio</li> <li>- A temperatura ambiente durante 12 h, até ensaios</li> </ul>
CHEN <i>et al.</i> , 2015	Argamassa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adição de Metil celulose à água com posterior agitação; adição da dispersão GO-CF e posterior agitação; mistura com o cimento e a areia num misturador</li> <li>- Colocação em moldes de silicone prismáticos</li> <li>- Desmoldagem após 24 h</li> </ul>	Sala de cura húmida, até ensaios

Quadro 2.14 – Parâmetros a analisar de acordo com os provetes produzidos e normas de ensaio seguidas pelos investigadores

	Referência bibliográfica	Produto cimentício	Provetes [cm³]	Parâmetros a ensaiados	Norma	Idade [dias]
CNT	LI <i>et al.</i> , 2005	Argamassas	4x4x16	Rf, Rc e porosidade	n/d	28
	CWIRZEN <i>et al.</i> , 2008	Pastas	1x1x6	Rf e Rc	n/d	n/d
	XU <i>et al.</i> , 2015	Pastas	4x4x16	Rf, Rc e porosidade	n/d	7 e 28
CNF	GALAO <i>et al.</i> , 2012	Argamassas	4x4x16	Rf e Rc	UNE-EN 196-1 (Espanha)	7, 28 e 120
		Pastas	-	Porosidade	-	
	PEYVANDI <i>et al.</i> , 2013	Betões	8x5,5x2	Corrosão	-	7
			15x5x1,25 15x15x1,2 5x5x5 Ø15x1,2	Rf R <sub>impacto</sub> R <sub>abrasão</sub> Rc	ASTM C78 (EUA) ASTM D7136 ASTM C944 ASTM C109	
	GALAO <i>et al.</i> , 2014	Pastas	10x10x1	Variação de temperatura	n/d	28
GO	LV <i>et al.</i> , 2013	Argamassas	4x4x16	Rf e Rc	GB/T 50080-2002 (China)	3 e 28
			“tração pura”	Rt	-	
	LV <i>et al.</i> , 2014a	Pastas	4x4x16	Rf e Rc	GB/T 17671-1999	28
			-	Porosidade	-	
	LV <i>et al.</i> , 2014b	Pastas	4x4x16	Rf e Rc	GB/T 50080-2002	7 e 28
			-	Porosidade	-	
	BABAK <i>et al.</i> , 2014	Argamassas	“tração pura”	Rt	ASTM C307-03	28
	HORSZCZARUK <i>et al.</i> , 2015	Argamassas	n/d	E (por AFM)	n/d	28
	MOHAMMED <i>et al.</i> , 2015	Argamassas	Ø10x20	Absorção de água Penetração dos cloretos Porosidade	ASTM C1585-13 - ASTM D4404-10	28
	PAN <i>et al.</i> , 2015	Pastas	1,5x1,5x8 1,5x1,5x1,5 -	Rf Rc e E Porosidade	ASTM C78 M-10 ASTM C109 M-11b -	7 e 28
	CHEN <i>et al.</i> , 2015	Argamassas	4x4x16	Rf e Rc	n/d	7 e 28

NOTA: Rf, Rc e Rt = resistências à tração por flexão, à compressão e à tração pura

E = módulo de elasticidade

n/d = não descrito no documento consultado

De acordo com o *Quadro 2.14*, verifica-se que grande parte dos estudos analisados utilizou provetes prismáticos nos ensaios para a determinação das resistências à tração por flexão ( $R_f$ ) e à compressão ( $R_c$ ), cujos mais utilizados possuem as dimensões 4cm x 4cm x 16cm, e para a determinação da resistência à tração pura ( $R_t$ ) são usados provetes específicos para este ensaio. Outros parâmetros analisados por alguns investigadores foram a distribuição do tamanho dos poros, a determinação do módulo de elasticidade, o registo da variação de temperatura e também a determinação de parâmetros que caracterizem o comportamento face a ação da água das argamassas produzidas, como sendo a absorção de água e a penetração dos cloretos. Apurou-se que alguns investigadores seguiram normas de ensaio, variando as idades de ensaio de trabalho para trabalho.

Complementando a informação presente no *Quadro 2.14*, no estudo de GALAO *et al.* (2014), são registadas as diferenças de temperatura na superfície dos provetes quando sujeitas à aplicação de uma corrente elétrica constante. Com a produção de provetes de dois tipos de betões incluindo CNFs, PEYVANDI *et al.* (2013) procuraram avaliar não só as resistências à tração por flexão e à compressão como também as resistências ao impacto e à abrasão. Para determinar a resistência à tração pura, LV *et al.* (2013) utilizaram moldes em forma de haltere com comprimento de 20 cm, em que a secção central é retangular de tamanho 10cmx7cmx7cm e as duas extremidades também retangulares mas com tamanho 5cmx7cmx7cm.

Com o mesmo objetivo, BABAK *et al.* (2014) utilizaram moldes com formas semelhantes tendo sido descrito apenas a secção central (2,5cmx2,5cmx2,5cm). HORSZCZARUK *et al.* (2015) para a determinação do módulo de elasticidade das argamassas cimentícias contendo GO utilizaram a técnica AFM.

## **2.4. Influência dos nanomateriais no comportamento dos produtos cimentícios**

### **2.4.1. Trabalhabilidade**

A trabalhabilidade é considerada a propriedade mais importante de uma argamassa no seu estado fresco, sendo de difícil quantificação uma vez que está relacionada com a facilidade de manuseamento e aplicação num determinado suporte [GOMES *et al.*, 2012].

Da literatura bibliográfica analisada, são poucos os trabalhos desenvolvidos que fazem referência a esta característica observada durante o estado fresco dos produtos de cimento. No *Quadro 2.15* são apresentados os resultados referentes à consistência por espalhamento medida no estado fresco, sob a forma qualitativa e em comparação com os produtos de referência (sem adição de nanomateriais), e a descrição do método utilizado nalguns trabalhos.

Quadro 2.15 – Resultados qualitativos da consistência no estado fresco dos produtos cimentícios contendo nanomateriais quando em comparação com os produtos de referência

	Referência bibliográfica	Produto cimentício	Método utilizado	Consistência
<b>CNT</b>	CWIRZEN <i>et al.</i> (2008)	Pastas	“Mini” ensaio de consistência por espalhamento (molde troncocônico de pequenas dimensões, com altura de 10 mm e diâmetros superior e inferior de 13 e 20 mm, respetivamente)	- MWCNTs puros: <b>não alterou</b> - MWCNTs func.: <b>reduz</b>
<b>GO</b>	BABAK <i>et al.</i> (2014)	Argamassas	n/d	- Para 1,5 %wt GO: <b>não alterou</b> - Para 2 %wt GO: <b>reduz</b>
	PAN <i>et al.</i> (2015)	Pastas	Ensaio de consistência por espalhamento (molde troncocônico de 58 mm de altura e diâmetros superior e inferior de 19 e 38 mm, respetivamente)	Para 0,05 %wt GO: <b>reduz</b>

NOTA: n/d = não descrito no documento consultado

Do Quadro 2.15 constata-se que a adição de nanomateriais a produtos cimentícios poderá levar à redução da sua consistência no estado fresco, quando em comparação com a consistência dos produtos de referência, dependendo do tratamento ou não dos nanomateriais (no caso dos MWCNTs) e das dosagens de nanomaterial consideradas.

Por forma a complementar os resultados apresentados no Quadro 2.15, no trabalho de CWIRZEN *et al.* (2008) observou-se que a consistência das pastas cimentícias produzidas foi afetada pelo tratamento superficial aplicado aos MWCNTs (funcionalização). Os investigadores defendem que se deve ao facto de haver uma forte ligação entre o nanomaterial e o surfatante (PAA ou goma-arábica), que quando adicionados ao cimento, por a solução apresentar substâncias livres reduz a sua consistência. Nos trabalhos de BABAK *et al.* (2014) e PAN *et al.* (2015), mantendo a razão A/L, a adição de óxido de grafeno induz a redução da consistência dos respetivos produtos, sendo uma das possíveis causas a presença de grupos hidrofílicos nas superfícies do referido nanomaterial.

Comumente, a introdução e até mesmo o aumento das dosagens de nanomateriais à base de carbono em produtos cimentícios leva à redução da sua consistência, reduzindo consequentemente a sua trabalhabilidade quando comparado com os produtos de referência. Uma das causas possíveis será devido às grandes áreas de superfície dos nanomateriais que, quando adicionados à água de amassadura, absorvem parte da água disponível reduzindo assim a trabalhabilidade dos produtos cimentícios. No caso de adições de GO, a presença de grupos hidrofílicos nas suas superfícies também poderá contribuir para a perda de consistência.



## 2.4.2. Propriedades mecânicas

Entre as características que tem sido alvo de grande interesse por parte dos investigadores nos produtos cimentícios incorporando nanomateriais derivados de carbono, surgem necessariamente as propriedades mecânicas, sendo avaliadas no estado endurecido do material. As propriedades que têm sido estudadas são essencialmente as resistências à tração por flexão ( $R_f$ ), à compressão ( $R_c$ ) e à tração pura ( $R_t$ ).

O *Quadro 2.14*, exposto anteriormente, complementa este subcapítulo na medida em que são apresentadas as respetivas propriedades mecânicas medidas em cada um dos trabalhos bem como as normas seguidas e as idades a que foram realizados os ensaios. Neste caso, serão apenas apresentados os resultados referentes aos ensaios realizados aos 28 dias, devido a ser a idade de ensaio possível de comparar entre todos os estudos analisados.

### Módulo de elasticidade – E

O módulo de elasticidade dos produtos cimentícios produzidos contendo nanomateriais foi determinado apenas nos estudos de PAN *et al.* (2015) e de HORSZCZARUK *et al.* (2015).

No estudo realizado por PAN *et al.* (2015), com a adição de 0,05 %wt de GO a pastas cimentícias, conseguiram um aumento do módulo de elasticidade de 3,48 GPa para 3,70 GPa, sendo este parâmetro determinado a partir da tangente à curva tensão-deformação obtida pelo ensaio de compressão. Segundo os autores, este ligeiro aumento pode ser devido à diminuição do número de fissuras com a introdução do GO na pasta cimentícia.

Nas argamassas cimentícias produzidas por HORSZCZARUK *et al.* (2015), com a introdução de 3 %wt de GO, conseguiram obter um aumento no módulo de elasticidade. A distribuição do valor de E para as amostras sem nanomaterial andam à volta de 1-10 GPa, enquanto para as argamassas contendo GO apresentaram uma distribuição entre 5-20 GPa. A realização de medições por meio de AFM, foi o método utilizado pelos autores para a determinação da respetiva propriedade mecânica.

De grosso modo, a adição de folhas de GO a produtos de cimento pode conduzir a um aumento do módulo de elasticidade quando em comparação com as amostras de referência.

### Resistência à tração por flexão – $R_f$

Com base na *Figura 2.4*, onde são apresentados os resultados das resistências à tração por flexão dos produtos ensaiados, nomeadamente pastas (*gráfico A*) e argamassas (*gráfico B*), verifica-se que a adição de nanomateriais à base de carbono conduz ao aumento do referido parâmetro, quando comparado com os valores obtidos para os produtos de referência.

Começando a análise pelo *gráfico A* (*Figura 2.4*), referente às pastas cimentícias, foi obtido por CWIRZEN *et al.* (2008) o valor máximo de  $R_f$  para a adição de 0,15 %wt de MWCNTs funcionalizados (com PAA) sendo registado um aumento aproximado de 16% face ao valor de referência. No trabalho de XU *et al.* (2015) observou-se que com o aumento das dosagens de MWCNTs na matriz cimentícia

deu-se o aumento da referida  $R_f$ , onde foi registado um aumento de 40% correspondente à quantidade máxima de nanomaterial considerada (0,2%wt).

As pastas produzidas em ambos os estudos de LV *et al.* (2014a) e de LV *et al.* (2014b), incorporando entre 0,01 %wt e 0,06 %wt de nanofolhas de GO, seguem a mesma tendência. Ao aumentar as dosagens deste nanomaterial até uma certa quantidade a  $R_f$  também aumenta, mas ao adicionar quantidades superiores a  $R_f$  começa a diminuir. No primeiro estudo, onde foram utilizadas nanofolhas de GO com diferentes espessuras e tamanhos resultantes do tempo de sonicação aplicado à dispersão do referido nanomaterial (visíveis no *Quadro 2.10*), conseguiram provar que quanto maior o tempo de sonicação aplicado, menor são as características dimensionais do GO e, consequentemente, maiores são as resistências mecânicas ( $R_f$  e  $R_c$ ). No segundo estudo utilizaram nanofolhas de GO com espessuras e tamanhos um pouco superiores às usadas no trabalho anterior (*Quadro 2.8*), resultantes da aplicação de um processo de dispersão com duração inferior ao estudo anterior (*Quadro 2.9*), sendo por isso expectável uma  $R_f$  inferior seguindo a mesma tendência. Contudo os resultados são contraditórios, uma vez que o máximo valor obtido é verificado no segundo trabalho. Tendo em conta que ambos os trabalhos têm em comum o método de síntese e de dispersão do nanomaterial, o tipo de cimento e a quantidade de superplastificante adicionada, o único parâmetro que varia é a razão água-cimento. Esta poderá ser a causa de no trabalho de LV *et al.* (2014b) ser conseguido um aumento de 9% na resistência à tração por flexão em relação ao outro estudo.

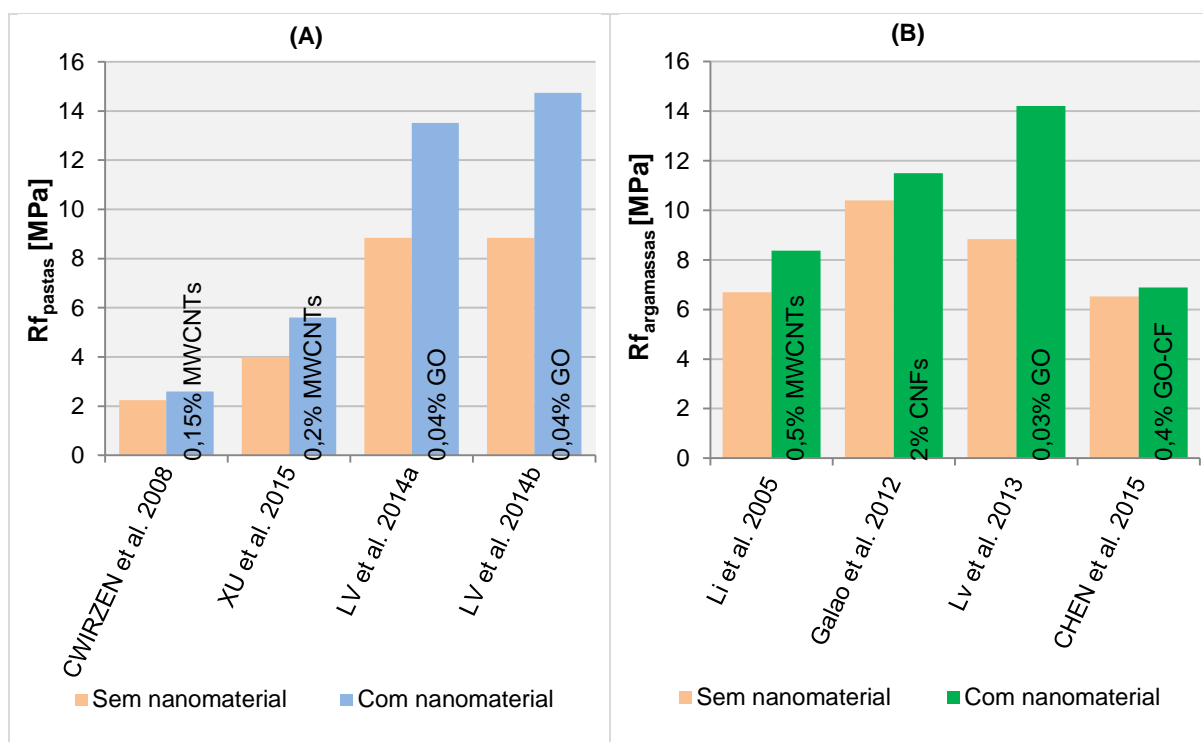


Figura 2.4 – Resistências máximas à tração por flexão aos 28 dias obtidas nos trabalhos analisados, tanto para pastas (A) como para argamassas (B) de cimento

Se for pretendido um produto com elevada resistência à tração por flexão, a adição de GO é a solução mais eficiente na medida em que são necessárias baixas quantidades para obter melhores resistências quando em comparação com a adição de outros nanomateriais.

Quanto aos resultados obtidos para argamassas de cimento incorporando nanomateriais de carbono, expressos no *gráfico B (Figura 2.4)*, verificou-se que LV *et al.* (2013) ao produzirem argamassas com diferentes dosagens de GO (entre 0,01 e 0,05 %wt) também observaram a mesma tendência descrita anteriormente, ou seja, aumento da Rf até uma determinada dosagem com seguida diminuição com o aumento da dosagem. Neste caso a máxima Rf foi obtida para a adição de 0,03 %wt de GO à referida argamassa. GALAO *et al.* (2012) com a produção de vários tipos de argamassas incorporando CNFs (entre 0,25 e 2 %wt) observaram um aumento não linear da Rf com a adição de maiores quantidades deste nanomaterial, sendo verificado um maior aumento para a adição de 2 %wt de CNFs. LI *et al.* (2005) ao adicionarem 0,5 %wt de MWCNTs aos restantes materiais conseguiram obter um aumento na Rf de 25% face às argamassas sem o referido nanomaterial. No estudo efetuado por CHEN *et al.* (2015), com a adição de 0,4 %wt de GO-CF, não observou-se aumentos significativos na Rf. Com base no *gráfico B da Figura 2.4*, facilmente é concluído que a adição de pequenas quantidades de nanofolhas de GO em argamassas de cimento leva a melhores resistências à tração por flexão quando em comparação a adição destes materiais recorrendo a MWCNTs ou CNFs.

De acordo com os resultados expostos, dos nanomateriais à base de carbono analisados, verifica-se que o GO aparenta conduzir a maiores aumentos na resistência à tração por flexão de materiais cimentícios.

### **Resistência à compressão – Rc**

Na *Figura 2.5* são apresentados os resultados das resistências à compressão dos produtos ensaiados, nomeadamente pastas (*gráfico A*) e argamassas (*gráfico B*). Verifica-se que os resultados são semelhantes aos anteriormente apresentados, no sentido da adição de nanomateriais a produtos cimentícios levar a um aumento do referido parâmetro quando comparado com os produtos de cimento sem nanomateriais (*Figura 2.5*).

Numa primeira análise, referente às pastas de cimento produzidas (*Figura 2.5 A*), nos resultados obtidos por CWIRZEN *et al.* (2008) o valor máximo de Rc foi obtido para a adição de 0,045 %wt de MWCNTs funcionalizados (com PAA), conseguindo um aumento de 50% face às pastas de referência. Verificou-se que concentrações mais elevadas de nanomaterial nas pastas conduziram a resistências mais fracas, talvez por uma má dispersão dentro da matriz cimentícia. O mesmo já não foi verificado por XU *et al.* (2015), onde foi observado que a Rc aumentava com o aumento da quantidade de MWCNTs na pasta de cimento. Neste caso o valor máximo obtido foi para a maior dosagem considerada (0,1 %wt de MWCNTs) sendo registada uma melhoria de 15% em relação à pasta de referência.

Com base nos estudos desenvolvidos por LV *et al.* (2014a) e por LV *et al.* (2014b), onde foram produzidas pastas cimentícias com dosagens de GO entre 0,01 e 0,06 %wt, é concluído que a Rc aumenta significativamente até à adição de 0,04 %wt de GO, e com o aumento contínuo das dosagens

as resistências continuam a aumentar mas de forma pouco significativa. Os valores máximos obtidos ocorrem também para a adição das dosagens máximas consideradas (0,06 %wt GO). Os resultados obtidos em ambos os estudos são coincidentes com os apresentados anteriormente, referentes à Rf, na medida em que seria expectável no segundo estudo ser obtido uma Rc menor, devido ao facto de possuírem nanofolhas de GO de maiores espessuras e tamanhos, embora ocorra a situação contrária. Do mesmo modo, a razão A/L considerada poderá ser a causa por no estudo de LV *et al.* (2014b) ser conseguido um aumento de 9% da resistência à compressão quando em comparação ao outro estudo.

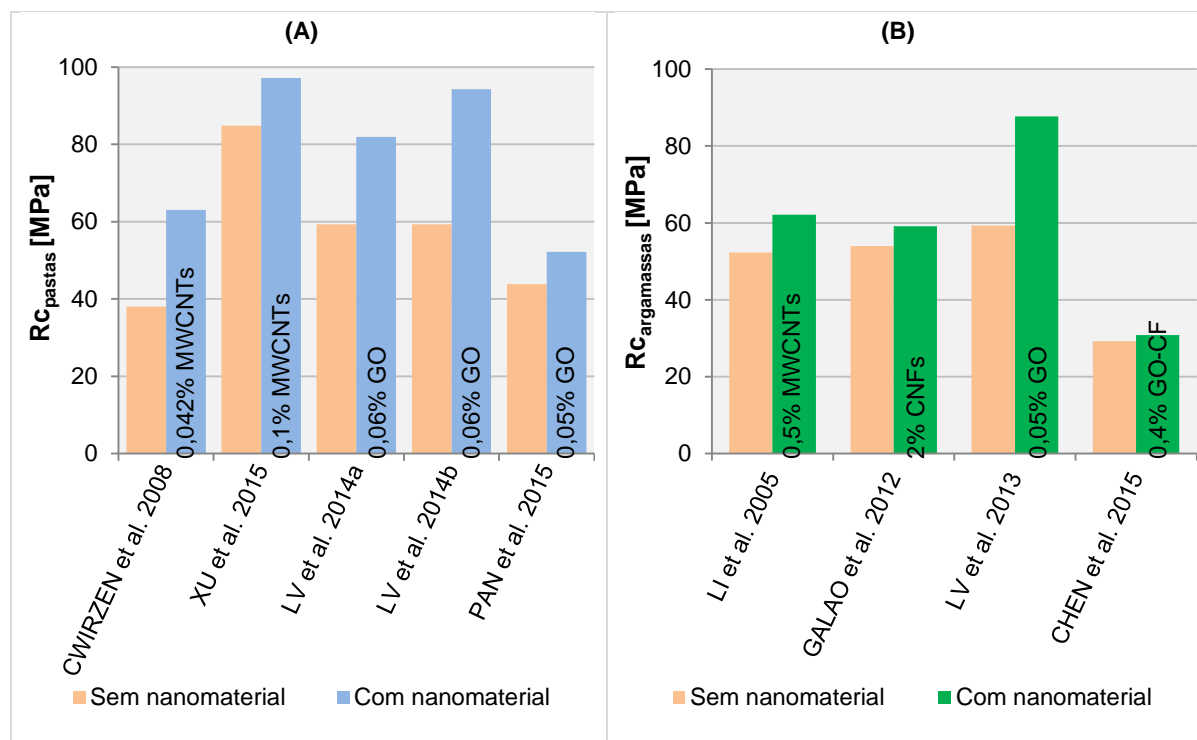


Figura 2.5 – Resistências à compressão máximas aos 28 dias obtidas nos trabalhos analisados, tanto para pastas (A) como para argamassas (B) de cimento

É possível fazer uma comparação entre os resultados destes dois estudos e os obtidos no trabalho de CWIRZEN *et al.* (2008), em que para pastas contendo 0,04 %wt de GO são registadas resistências de 81,56 MPa e de 92,36 MPa respetivamente, enquanto para uma dosagem semelhante de MWCNTs (0,042 %wt) é obtida uma Rc aproximada de 62 MPa. Daqui verifica-se que para as mesmas dosagens de nanomaterial adicionadas a pastas de cimento, o GO possibilita resistências à compressão superiores quando comparadas com os MWCNTs.

Nas pastas que incorporam nanofolhas de GO produzidas na investigação de PAN *et al.* (2015) é também observado um aumento de 15 a 33% da Rc face à pasta de referência. Contudo, observa-se que este trabalho é o que apresenta um menor aumento face à referência, talvez por ter sido considerado um teor de água superior (A/L de 0,5) quando em comparação com os trabalhos anteriormente apresentados (A/L à volta de 0,3).

Se for pretendido um produto com elevada resistência à compressão, embora o valor mais alto obtido tenha sido para a adição de 0,1% wt de MWCNTs, a adição de GO continua a ser o mais eficiente uma vez que para obter um resultado semelhante são necessárias menores concentrações de nanomaterial (apenas 0,06 %wt de GO).

No que toca a argamassas cimentícias incluindo nanomateriais, *Figura 2.5 B*, LI *et al.* (2005) com a adição de 0,5 %wt de MWCNTs conseguiram um aumento de 19% da Rc em relação à argamassa de referência. Nos estudos de GALAO *et al.* (2012) e de LV *et al.* (2013) verificou-se que, à medida que são aumentadas as dosagens de nanomateriais (de CNFs e de GO, respetivamente) nas argamassas de cimento, a resistência à compressão aumenta, sendo então registados os valores mais altos para as dosagens máximas consideradas (2 %wt de CNF e 0,05 %wt de GO, respetivamente). No estudo realizado por CHEN *et al.* (2015), não observou-se aumentos significativos na Rc, tal como para a resistência à tração por flexão, sendo concluído que o método de deposição utilizado para adicionar o GO às fibras de carbono teve pouca influência nas respetivas resistências mecânicas. Com base no *gráfico B (Figura 2.5)*, dos três tipos de nanomateriais adicionados às argamassas de cimento, o GO é o nanomaterial que contribui para um maior aumento da Rc tendo ainda a vantagem de ser adicionado quantidades de material mais baixas.

Observando ambos os gráficos da *Figura 25*, verifica-se que as pastas produzidas por XU *et al.* (2015), contendo 0,1 %wt de MWCNTs, têm um maior aumento na Rc face à respetiva referência quando em comparação com o aumento obtido pelas argamassas produzidas por LI *et al.* (2005), incorporando maior quantidade de MWCNTs (0,5 %wt). Uma vez que ambos os produtos cimentícios foram expostos a condições de cura semelhantes, tal diferença pode dever-se à razão A/L utilizada ou devido ao tratamento aplicado às superfícies dos MWCNTs ser menos eficiente que a dispersão deste nanomaterial na presença de um surfatante.

Tendo em linha de conta a análise exposta anteriormente, é verificado que o GO conduz a maiores aumentos na resistência à compressão de produtos cimentícios e que esta propriedade tem tendência a aumentar com o aumento das dosagens do referido nanomaterial.

### **Resistência à tração pura – Rt**

Da bibliografia analisada apenas dois trabalhos realizaram ensaios de tração pura às argamassas de cimento produzidas incorporando nanofolhas de GO, de modo a medir a respetiva resistência à tração, estando os valores médios expostos no gráfico da *Figura 2.6*.

Com base na *Figura 2.6*, é observado também um aumento nas resistências à tração quando é adicionado óxido de grafeno às argamassas cimentícias em comparação com a argamassa de referência. No estudo efetuado por LV *et al.* (2013), ao produzirem argamassas com dosagens de GO variando entre 0,01 %wt e 0,05 %wt, foi observado que com o aumento de GO até 0,03 %wt a Rt aumentava, começando a diminuir com o aumento das dosagens do referido nanomaterial. Neste estudo conseguiram obter o valor máximo de Rt para este tipo de argamassas, obtendo um aumento de 78,6% face ao valor de referência.

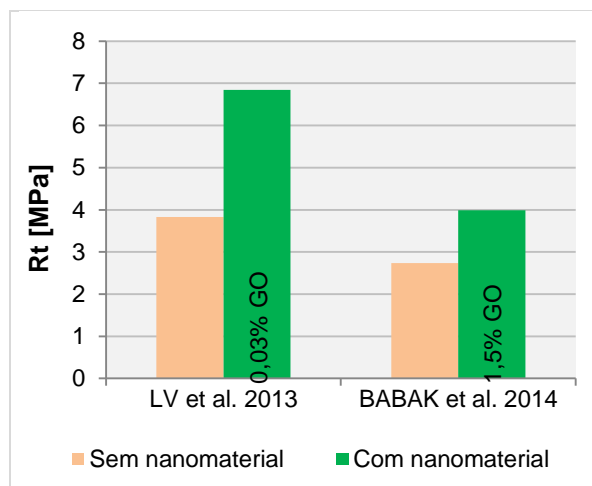


Figura 2.6 – Resistências à tração máximas aos 28 dias obtidas nos trabalhos analisados para argamassas de cimento

Na investigação de BABAK *et al.* (2014) foram também utilizadas várias dosagens de GO na produção de argamassas, entre 0,1 e 2 %wt, resultando na mesma tendência mencionada anteriormente, sendo neste caso o máximo valor de Rt obtido para 1,5 %wt de GO. Neste estudo ainda verificaram que, ao aumentar a proporção A/L para 0,5 na argamassa contendo 2 %wt de GO, a Rt aumenta 24,7% face à argamassa de referência, quando com a razão A/L de 0,4 diminuiu. Com isto conseguiram provar que, quanto maior for a dosagem utilizada de GO, maior será a quantidade de água necessária para garantir uma adequada hidratação do cimento, devido aos grupos hidrofílicos presentes nas superfícies das folhas de GO absorverem uma quantidade significativa de água da mistura.

Um dos principais fatores para no trabalho de LV *et al.* (2013) serem obtidos valores mais elevados para a resistência à tração das argamassas de cimento poderá dever-se às quantidades reduzidas de óxido de grafeno adicionadas. O facto das nanofolhas de GO apresentarem menores espessuras pode ter contribuído para uma dispersão mais homogênea. Outros parâmetros podem ter influenciado estes resultados, como a síntese do nanomaterial adotada, o método de dispersão do nanomaterial ou até o processo de cura a que foram submetidos os provetes.

No que toca às resistências à tração dos produtos cimentícios contendo nanofolhas de GO, pode ser concluído que são obtidos melhores resultados quando o referido nanomaterial é adicionado em pequenas quantidades.

### 2.4.3. Hidratação do cimento

Quando o cimento é misturado à água ocorre um conjunto de reações químicas devidas à interação entre os sais minerais que o constituem e a água. Ao reagirem dão origem a novos produtos hidratados e estáveis que cristalizam, conferindo resistência ao produto cimentício. Os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) são os principais produtos de hidratação do cimento, sendo os responsáveis pelas suas propriedades mecânicas. Os restantes produtos que o constituem são o trissulfatoaluminato de cálcio (etringite) que cristaliza na forma de agulhas e também o hidróxido de cálcio (portlandite) e o

monosulfoaluminato de cálcio hidratado (monosulfoaluminato) em que a cristalização dá-se sob formas hexagonais [COUTINHO, 1988; LV *et al.*, 2014b]. Na *Figura 2.7 (A)* é visível uma imagem SEM obtida da pasta de cimento sem qualquer adição de nanomaterial, sendo observada a estrutura dos cristais obtidos na hidratação do cimento.

Com base na bibliografia consultada, a mistura de nanomateriais de carbono ao cimento Portland resulta na interligação destes aos produtos de hidratação do cimento, o que vai possibilitar o controlo da forma cristalina, originando um produto com aumento das propriedades mecânicas.

Segundo XU *et al.* (2015), os MWCNTs promovem lugares de nucleação para o crescimento dos produtos de hidratação do cimento. Através de imagens SEM, foi observado que a combinação dos MWCNTs orientados de forma aleatória e dos produtos de hidratação do cimento conduzem a um material multifásico, conduzindo assim à melhoria das propriedades mecânicas do produto cimentício. Foi ainda observado que com dosagens mais elevadas de MWCNTs (0,2% wt) conduz à formação de alguns aglomerados, possivelmente devido à localização de uma maior concentração de nanotubos e às forças de van der Waals existentes entre eles. Embora neste trabalho tenham sido obtidas resistências mecânicas mais altas que no de CWIRZEN *et al.* (2008), como verificado pelas *Figuras 2.4 e 2.5*, foi possível observar pelas imagens SEM que, quando a pasta de cimento atingiu a rotura, ocorreu o destacamento dos MWCNTs. Este facto poderá indicar que uma desvantagem da adição deste tipo de nanomaterial passa pela fraca ligação aos produtos de hidratação do cimento.

Nas imagens SEM obtidas da superfície de fratura dos betões produzidos por PEYVANDI *et al.* (2013) é observado uma boa ligação dos C-S-H às fibras de aço e também às fibras PVA. Com a ampliação das imagens é verificado que as CNFs se localizavam no interior da pasta de cimento, podendo indicar que ocorreu o destacamento das nanofibras quando é atingida a rotura do material.

Na investigação realizada por LI *et al.* (2005) observaram através dos espectros de FTIR que a fase sólida de C-S-H das amostras contendo MWCNTs é diferente das amostras de referência, devido à interação entre os grupos carboxílicos presentes nas superfícies dos nanotubos e a referida fase da matriz de cimento. Esta interação na interface conduz a uma força covalente forte, aumentando a capacidade de transferência de carga da matriz para os MWCNTs, e resultando no aumento das propriedades mecânicas. CWIRZEN *et al.* (2008) também verificaram um aumento nas propriedades mecânicas das pastas de cimento incorporando MWCNTs funcionalizados dispersos na presença de PAA. No entanto concluíram que a dispersão com PAA dos dois tipos de MWCNTs utilizados não introduziu qualquer alteração no processo de hidratação do cimento, ao contrário da dispersão com goma-arábica que atrasou o respetivo processo.

A adição de nanofolhas de GO a produtos com cimento também vem possibilitar a capacidade de controlar o crescimento e o rearranjo dos produtos de hidratação do cimento, contribuindo para o aumento das propriedades mecânicas desses produtos (*Figuras 2.4 a 2.6*).

No trabalho de LV *et al.* (2013) foi observado por imagens SEM que as nanofolhas de GO podem controlar os produtos de hidratação do cimento (portlandite, etringite e monosulfoaluminato) para formar cristais em forma de flor ou poliedros, de acordo com a quantidade de GO, afetando deste modo as propriedades mecânicas dos produtos cimentícios. Através da composição química dos cristais de hidratação do cimento, obtida por EDS, foi possível verificar que a composição dos cristais

em forma de flor aproximava-se mais aos monosulfoaluminatos e, por outro lado, a dos cristais poliedros era próxima tanto da etringite como dos monosulfoaluminatos. Através dos resultados de XRD observou-se que a quantidade destes produtos aumenta com o tempo de hidratação.

No trabalho anterior e no de LV *et al.* (2014a), foi observado que a forma dos cristais de hidratação do cimento se foi alterando à medida que era aumentada a dosagem de GO, influenciando de maneira diferente as propriedades mecânicas. Para concentrações de GO entre 0,01 e 0,03 %wt verificou-se que predominava o crescimento de cristais em forma de flor (*Figura 2.7 B*) beneficiando as resistências à tração pura e por flexão, talvez pela existência de alguns espaços entre os cristais para absorver o movimento. Com o aumento das concentrações de GO foi observada a formação de cristais poliedros (*Figura 2.7 C*) que, por serem estruturas mais densas, tornaram os produtos mais compactos, aumentando desta forma as resistências à compressão.

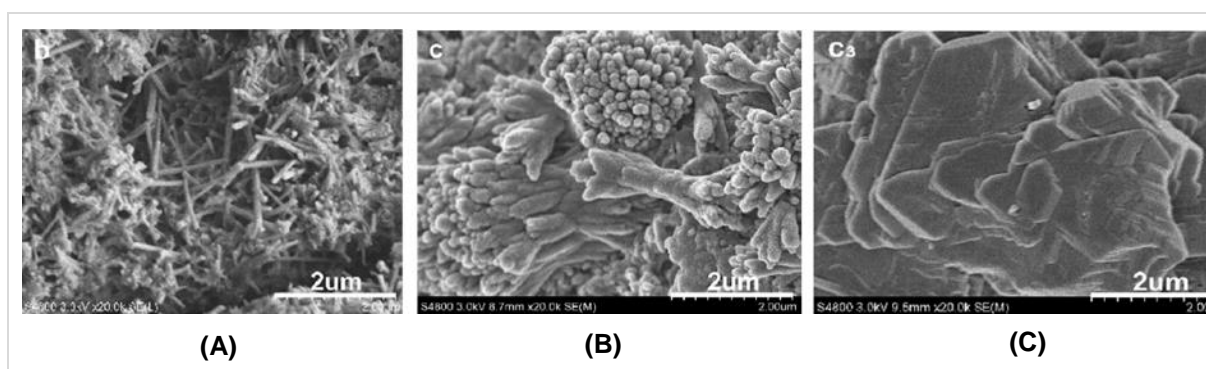


Figura 2.7 – Imagens SEM das pastas de cimento endurecido aos 28 dias com diferentes dosagens de óxido de grafeno: sem GO (A); com 0,03 %wt de GO (B); com 0,04 %wt de GO (C) [adaptado de LV *et al.*, 2014a]

Nos trabalhos com a adição de MWCNTs a produtos cimentícios expostos anteriormente, foi verificado que não havia uma boa aderência entre o nanomaterial e a matriz de cimento, ocorrendo o destacamento dos MWCNTs. Por outro lado, no trabalho de BABAK *et al.* (2014), onde foram produzidas argamassas incorporando nanofolhas de GO para a realização do ensaio de tração pura, observou-se a rotura das nanofolhas e não o seu destacamento, indicando por isso uma forte ligação entre o GO e os produtos de hidratação do cimento. Neste estudo defendem que esta ligação se deve ao efeito de nucleação do C-S-H promovido pelo GO. Por outras palavras, as nanofolhas de GO atraem os produtos de hidratação do cimento, em que estes se vão depositando nas nanofolhas de GO através das suas elevadas energias superficiais e da presença de grupos hidrofílicos nas suas superfícies, funcionando assim como lugares de nucleação.

Com base nos resultados apresentados na Figura 2.5 (presente no ponto 2.4.2), referentes às resistências à compressão de pastas e de argamassas de cimento, observa-se uma maior diferença nas resistências das pastas cimentícias incorporando nanomateriais quando em comparação com as argamassas de referência. Daqui pode ser concluído que o processo de nucleação nas argamassas é dificultado pela presença da areia, resultando em menores aumentos de resistências.



#### 2.4.4. Porosidade e distribuição do tamanho dos poros

Os produtos à base de cimento são materiais porosos no qual existe um largo número de poros capilares e espaços vazios. Quanto maior for a quantidade de poros de um produto de cimento endurecido, menores são as resistências mecânicas e a durabilidade do produto. A técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) foi utilizada por grande parte dos investigadores para a determinação da porosidade e da distribuição do tamanho dos poros.

Nos resultados obtidos por LI *et al.* (2005), foi observado que a adição de 2 %wt de MWCNTs conduz à diminuição da porosidade das pastas cimentícias produzidas e à redução do diâmetro dos poros. Dos estudos de XU *et al.* (2015) e GALAO *et al.* (2012), onde foram consideradas várias dosagens de MWCNTs e de CNFs, respetivamente, verifica-se que a porosidade e o diâmetro dos poros tende a diminuir com o aumento das dosagens do respetivo nanomaterial. XU *et al.* (2015) verificaram ainda que o tamanho dos poros tende a diminuir com o aumento das dosagens de MWCNTs, com o número de poros grandes ( $d > 50$  nm) reduzindo significativamente.

A adição de nanofolhas de GO tem também um efeito importante sobre a estrutura dos poros da pasta de cimento endurecida. A análise MIP obtida em ambos os estudos de LV *et al.* (2014a) e de LV *et al.* (2014b) mostra que dosagens mais altas de GO podem reduzir a área total do poro, o seu diâmetro médio e a porosidade das pastas cimentícias. LV *et al.* (2014a) verificaram que, com o aumento de 0,01 para 0,03 %wt, o GO tende a reduzir o número de poros maiores ( $d > 100$  nm) e aumentar rapidamente a quantidade de poros mais pequenos ( $d < 100$  nm). Já com dosagens superiores a 0,03 %wt de GO os poros maiores tornam-se mais pequenos resultando numa distribuição uniforme. No estudo de LV *et al.* (2014b) concluíram através das imagens SEM que as nanofolhas de GO podem ajudar na formação de produtos de hidratação mais regulares nas zonas dos vazios e nas fissuras, uma vez que proporcionam espaços para o crescimento dos cristais de hidratação diminuindo desta forma o tamanho dos poros.

Com base nos resultados obtidos por MOHAMMED *et al.* (2015) das argamassas produzidas, verifica-se que a adição de pequenas quantidades de GO pode conduzir ao aumento da porosidade total, dando origem a uma grande quantidade de poros pequenos, com aumentos significativos de poros com diâmetros inferiores a 15 nm, e redução dos poros maiores (com diâmetros entre 400 a 1000 nm). No trabalho de PAN *et al.* (2015), ao serem adicionadas nanofolhas de GO às pastas produzidas, foi verificado um aumento do diâmetro dos poros na gama de 1 a 80 nm.

Em suma, adições de MWCNTs e CNFs, tanto em pastas como argamassas, e adições de GO apenas a pastas cimentícias conduz a reduções da porosidade e do diâmetro dos poros, sendo os poros grandes com maiores reduções. Por outro lado, argamassas incorporando GO conduz a um aumento da porosidade e do volume de poros mais pequenos, salientando-se o facto de tal conclusão ser baseada apenas no trabalho desenvolvido por MOHAMMED *et al.* (2015), sendo o único trabalho a analisar a estrutura porosa de argamassas.

#### 2.4.5. Outras propriedades

Na investigação de GALAO *et al.* (2012) com CNFs, para além das propriedades mecânicas descritas no ponto 2.4.2., analisaram também a corrosão de varões de aço incorporados em pastas de cimento expostas à carbonatação e a ataques por iões cloreto. Após o processo de cura, os provetes produzidos foram expostos a dois ambientes agressivos: imersos numa solução de cloreto de sódio; ou submetidos a um processo de carbonatação acelerada numa atmosfera de 100% de CO<sub>2</sub> e a 65 ± 5% HR. Concluíram que a adição de CNFs à matriz de cimento pode implicar o desenvolvimento de níveis mais elevados de corrosão quando o compósito é exposto a ambientes agressivos, como é o caso da carbonatação e da contaminação de iões cloreto. Uma das causas poderá ser pelas CNFs serem um material condutor elétrico, em que o seu aumento implica uma diminuição progressiva na resistividade elétrica do produto cimentício. Por outro lado, a união de dois materiais condutores com diferentes nobrezas, como é o caso do aço (menos nobre) e das CNFs (material de carbono mais nobre), implica que o menos nobre desenvolva taxas de corrosão mais elevadas.

No estudo de MOHAMMED *et al.* (2015) foi procurado investigar as propriedades de transporte de argamassas cimentícias incorporando nanofolhas de GO, não só através da distribuição do tamanho dos poros mas também da absorção de água por capilaridade e pela penetração acelerada de iões cloreto. No que toca aos resultados obtidos para a absorção de água por capilaridade, a adição de GO na matriz cimentícia revelou ser eficaz na redução da absorção de água, principalmente para dosagens de 0,03 e 0,06 %wt de GO. O baixo coeficiente de capilaridade (CC) das respetivas argamassas com GO pode ser devido ao aumento dos poros mais pequenos e à redução dos poros maiores. No que se refere à penetração dos iões cloreto, a adição de GO reduziu-a significativamente na matriz de cimento podendo ser devido à estrutura do GO que funciona como uma barreira aos iões cloreto, reduzindo a entrada na matriz de cimento à medida que se vai dando a penetração em profundidade.

No trabalho de PEYVANDI *et al.* (2013) foi procurado obter a combinação desejada do reforço à escala micro e nano de dois tipos de betões produzidos (HSC e UHPC), sendo as fibras de aço ou fibras PVA consideradas um micro-reforço e as CNFs um nano-reforço. Para tal elaboraram um programa experimental otimizado com a adição de CNFs nas combinações HSC/fibras PVA, UHPC/fibras de aço e UHPC/fibras PVA, sendo os resultados obtidos apresentados no *Quadro 2.16* com indicação da percentagem de variação (aumento ou redução) em relação ao betão de referência produzido (sem nanomaterial).

Do *Quadro 2.16* constata-se que a adição de CNFs aos betões produzidos conduziu a um aumento das resistências à flexão e ao impacto, a um aumento da resistência ao desgaste e, por outro lado, a uma redução das resistências à compressão. Os maiores aumentos, ou a menor redução, são obtidos no betão UHPC em combinação com CNFs/fibras de aço, talvez devido ao elevado módulo de elasticidade das fibras de aço e à boa aderência do nanomaterial à matriz de cimento.

Quadro 2.16 – Resultados dos ensaios aos betões UHPC e HSC (e percentagens de aumento/redução em relação ao betão de referência) produzidos por PEYVANDI *et al.* (2013)

Parâmetro	UHPC		HSC
	CNF/ fibras de aço	CNF/ fibras PVA	CNF/fibras PVA
<b>Rf [MPa]</b>	19,6 (46%)	14,4 (8,3%)	5,71 (3,8%)
<b>R<sub>impacto</sub> [mm/mm]</b>	6,68 (280%)	4,49 (190%)	3,4 (162%)
<b>Perda por desgaste [g]</b>	0,085 (1700%)	1,12 (34%)	1,13 (150%)
<b>Rc [MPa]</b>	154 (-3,9%)	139 (-7,3%)	97,3 (-12%)

O estudo de pastas de cimento incorporando CNFs como elementos de aquecimento foi pela primeira vez analisada por GALAO *et al.* (2014). O ensaio realizado passa pela aplicação de uma tensão constante entre os dois lados extremos do provete, onde foi aplicada previamente uma tinta de prata condutora de modo a melhorar o contacto elétrico entre o eléctrodo primário e o produto, registando as variações de temperatura na superfície dos provetes. As tensões aplicadas nos ensaios foram fixadas em 50, 100 e 150V. Consequentemente as pastas de referência não foram capazes de transformar a energia elétrica em calor, talvez pela sua elevada resistividade elétrica, não sendo, portanto, a intensidade de corrente aplicada suficiente para aquecer o material. Já para dosagens de CNFs de 1 e 2 %wt, foi verificado um elevado aumento de temperatura das pastas, mais de 50 °C e de 60°C respetivamente, embora fossem necessárias tensões elevadas (à volta dos 150V). Nas pastas com 5 %wt de CNFs foram observados grandes aumentos de temperatura apenas com a aplicação de 65 V de tensão, sendo atingido um máximo de 96 °C para uma tensão de 150 V. Foram ainda medidas taxas de aquecimento até 10 °C/min, indicando que as CNFs podem funcionar como um bom reforço de um produto com aplicações térmicas, são exemplos elementos de aquecimento em ambiente condicionado ou como método de descongelamento de infraestruturas de transporte. Contudo, as temperaturas máximas que foram atingidas através da aplicação de corrente elétrica nem sempre são as mais desejáveis, essencialmente para a durabilidade de materiais cimentícios.

## 2.5. Síntese

Como se verifica pela análise efetuada, a adição de nanomateriais derivados de carbono a produtos cimentícios tem vindo a ser objeto de estudo nos últimos tempos por parte dos investigadores dos materiais de construção à base de cimento. Os resultados apresentados neste capítulo vêm provar que estes produtos incorporando nanomateriais, tais como os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs), as nanofibras de carbono (CNFs) e o óxido de grafeno (GO), têm a capacidade de controlar a fase de hidratação do cimento, conduzindo a estruturas cristalinas mais estáveis e mais densas, contribuindo consequentemente para o aumento das propriedades mecânicas.

No caso dos trabalhos incorporando MWCNTs é possível encontrar já uma vasta gama bibliográfica de estudos realizados com base em produtos à base de cimento, encontrando-se esta temática já algo desenvolvida. Estudos com produtos cimentícios incorporando CNFs são em menor número que os anteriores. De acordo com o que foi apresentado neste capítulo, neste momento o GO, que constitui o tipo de adição mais recente, é visto como tendo grandes potencialidades para a otimização de produtos cimentícios. Deve-se não só à elevada ligação com a matriz de cimento do produto, conduzindo a melhores resistências mecânicas, mas também por proporcionar ao produto uma elevada resistência a agentes agressivos, possibilitando o aumento da durabilidade das estruturas de betão. O facto de o GO conduzir a produtos cimentícios com maiores resistências, quer à tração por flexão quer à compressão, sendo para isso necessário adicionar quantidades baixas de nanomaterial, constitui uma vantagem face aos MWCNTs e as CNFs.

Apesar da produção em grande escala ainda ser um obstáculo para a introdução do GO na indústria, as investigações que têm sido realizadas indicam que este nanomaterial poderá trazer grandes vantagens em aplicações no setor da construção.

De acordo com os estudos analisados conclui-se que o óxido de grafeno conduz ao aumento das propriedades mecânicas dos produtos cimentícios, sendo necessário para tal adicionar menores quantidades de nanomaterial quando em comparação com as dosagens adicionadas de MWCNTs ou de CNFs. Tem ainda a vantagem de ser facilmente disperso em solução aquosa por sonicação sem qualquer adição de soluções químicas ou surfatantes. As nanofolhas de GO têm uma forte influência na hidratação do cimento que, através da elevada energia superficial e da presença de grupos hidrofílicos nas suas superfícies, atraem os produtos de hidratação do cimento e controlam o seu crescimento para formar estruturas cristalinas mais estáveis e mais densas. Daqui resulta um material com propriedades mecânicas mais altas, baixa porosidade, baixa absorção de água por capilaridade e com maior resistência a elementos agressivos, indicando a possibilidade do aumento da durabilidade do material. A quantidade de óxido de grafeno que melhores resultados produziu parece ser para 0,03% da massa de cimento.

Uma vez que os trabalhos que têm sido realizados até à data, referentes a materiais de construção contendo este tipo de nanomateriais, apenas têm como ligante o cimento Portland e, tendo em vista os objetivos inicialmente definidos, será realizada uma campanha experimental com a produção de argamassas de cal hidráulica natural incorporando o GO. Neste trabalho procura-se perceber se a combinação da referida cal com o GO terá efeitos semelhantes, no que toca à otimização destas argamassas face às argamassas sem o respetivo nanomaterial, e se terá vantagens na aplicação no setor da construção, não só para a envolvente exterior de edifícios recentes, mas principalmente a nível de conservação e reabilitação de edifícios antigos.

### 3. Campanha experimental

#### 3.1. Descrição geral

Com base na análise bibliográfica efetuada no capítulo anterior, foi possível concluir que a adição do GO em produtos à base de cimento conduz a resultados mais vantajosos indicando um forte potencial para aplicação no setor da construção, tanto a nível estrutural como não estrutural. Por esta razão, pelo facto da não existência até à data de trabalhos de investigação tendo por base outro tipo de ligante e indo de encontro aos objetivos deste trabalho, foi definida uma campanha experimental preliminar por forma a avaliar as vantagens da adição do GO em argamassas de cal hidráulica natural, sobretudo na conservação e reabilitação de edifícios antigos.

No presente capítulo serão apresentados todos os elementos que definem a referida campanha experimental. Inicialmente são definidos os constituintes das argamassas, são caracterizados parte desses materiais, são descritos os tipos de amassaduras efetuadas e respetivo procedimento. De seguida é feita uma caracterização das argamassas no estado fresco e apresentados os tipos de provetes produzidos e as condições de cura a que foram expostos. Por fim, são descritos os procedimentos de todos os ensaios realizados às argamassas no estado endurecido com apresentação dos respetivos resultados.

Grande parte da campanha experimental decorreu nos laboratórios de construção do Departamento de Engenharia Civil (DEC) com auxílio do Eng.º Vítor Silva, sendo que alguns ensaios foram realizados no CENIMAT do Departamento de Ciências dos Materiais (DCM) com auxílio do Eng.º Paulo Duarte, ambos da FCT/UNL.

#### 3.2. Constituintes das argamassas

As argamassas produzidas têm na sua constituição a cal hidráulica natural NHL 3.5, a adição ou não de óxido de grafeno, areia e água.

##### ***Cal hidráulica natural***

O ligante utilizado para a produção das argamassas deste trabalho foi a cal hidráulica natural NHL3.5 (*Figura 3.1 a*), fabricada pela Secil Martigança, S.A. em conformidade com a norma NP EN 459-1:2011. Esta é obtida por cozedura de calcário margoso, seguida de moagem, sendo constituído por silicatos de cálcio, aluminatos de cálcio e hidróxido de cálcio. É classificada como sendo um ligante hidráulico, sendo obtida por carbonatação com o dióxido de carbono da atmosfera. Todas estas informações estão presentes na ficha técnica do respetivo ligante, incluída nos **Anexos** (*Anexo I*). No *Quadro 3.1* acede-se à composição química desta cal [GRILLO et al., 2014].

O ligante escolhido apresenta-se como potencialmente indicado na preparação de argamassas para a reabilitação do edificado antigo. Segundo FRADE & SANTOS (2015), esta cal tem a vantagem de apresentar uma presa hidráulica sem qualquer tipo de adições, ao contrário da cal aérea à qual

muitas vezes são adicionados materiais pozolânicos para garantir a sua hidraulicidade, e de ser um ligante com compatibilidade física e química com o tipo de suporte em causa.

Quadro 3.1 – Composição química da cal hidráulica natural NHL3.5 fabricada pela Secil Argamassas  
[adaptado de *GRILLO et al.*, 2014]

Composição química [%wt]											
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Perda ao fogo
5,70	1,84	1,22	0,02	1,00	0,08	0,49	0,14	0,03	1,00	62,00	26,00

A baridade deste constituinte é caracterizada no subcapítulo seguinte, por forma a determinar as quantidades mássicas necessárias deste material para efetuar as respetivas argamassas.

### **Areia**

O agregado utilizado na constituição das argamassas foi uma areia fina siliciosa (*Figura 3.1 b*), fornecida pela Secil e proveniente de um areeiro na Maçã, Sesimbra. A baridade, a granulometria e o índice de vazios da respetiva areia são determinados no próximo subcapítulo, de modo a caracterizar este constituinte.

### **Óxido de grafeno**

O nanomaterial adicionado às argamassas, o GO (*Figura 3.1 c*), foi disponibilizado em pó pela professora Isabel Ferreira, co-orientadora desta dissertação, sendo a sua produção realizada no DCM da FCT/UNL através do método de Hummers modificado. Está em curso na FCT/UNL uma investigação com vista a, havendo campos de aplicação, vir a produzir GO em larga escala, de forma mais económica e ecológica. A ideia passa pela substituição dos reagentes mais tóxicos que têm vindo a ser utilizados no método de Hummers para obtenção do GO, procurando diminuir os custos de produção através da utilização de menores quantidades de reagentes e menos tóxicos.

Foi realizada uma caracterização química ao GO utilizado na produção das argamassas, através dos espectros de FTIR e dos difratogramas de raios X. Ambos os resultados irão ser apresentados posteriormente no capítulo 3 (nos pontos 3.5.14 e 3.5.15 respetivamente). Os espectros de FTIR irão permitir confirmar a presença dos principais grupos funcionais de oxigénio presentes no GO e a análise por difração de raios X possibilitará a caracterização dos minerais presentes numa amostra sólida do material.

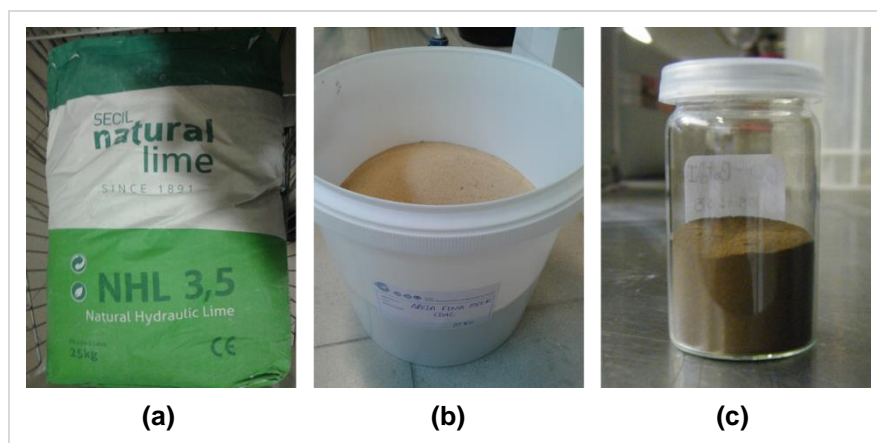


Figura 3.1 – Materiais utilizados para a preparação das argamassas: cal hidráulica natural NHL3.5 (a), areia fina (b); óxido de grafeno (c)

### 3.3. Caracterização dos constituintes

#### 3.3.1. Baridade

A baridade do ligante e do agregado que constituem as argamassas são determinados de acordo com a norma NP EN 1097-3:2002 [IPQ, 2002], sendo definida pelo coeficiente entre a massa do material seco, preenchendo sem compactação um dado recipiente, e o volume desse recipiente. Este parâmetro serve sobretudo para a transformação de um traço volumétrico de uma argamassa para um traço ponderal, permitindo desta forma a determinação exata (em massa) das dosagens de material a ser utilizado.

Inicialmente é colocado um recipiente de volume conhecido ( $749 \text{ cm}^3$ ) e massa medida previamente ( $m_1$ ) sob um funil fixado a uma altura de 8 cm. De seguida, estando a abertura inferior do funil tapada, é colocado o material e depois deixado cair para o interior do recipiente (ver exemplo na *Figura 3.2 a*). A quantidade de material colocado no funil deverá ser suficiente para preencher totalmente o recipiente. Por fim, a superfície é rasada com auxílio de uma régua, com o cuidado de não se compactar a amostra, pesando-se o conjunto recipiente+material ( $m_2$ ). A baridade do material é determinada pela *equação 3.1*:

$$ba = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad [\text{eq. 3.1}]$$

onde  $ba$  é a baridade ( $\text{g/cm}^3$ ),  $m_1$  a massa do recipiente vazio (g),  $m_2$  a massa do recipiente contendo o material e  $V$  o volume do recipiente ( $\text{cm}^3$ ).

Para cada material foram realizados três ensaios, cujos valores individuais são apresentados nos **Anexos** (*Quadro II.1 - Anexo II*), sendo a baridade então calculada pela média dos três ensaios (*Quadro 3.2*). Antes de dar início ao ensaio, foi realizada primeiramente a amostragem da areia derramando uma dada quantidade sobre o repartidor (*Figura 3.2 b*), em que uma das amostras resultantes foi colocada posteriormente numa estufa a  $60 \pm 5^\circ\text{C}$ , até que fosse atingida massa constante. Para as pesagens foi utilizada uma balança de precisão 0,1 g.

Quadro 3.2 – Baridade do ligante e do agregado utilizado

Material	Baridade [g/cm <sup>3</sup> ]
NHL3.5	0,709
Areia fina	1,46

Do *Quadro 3.2*, como seria expectável, verifica-se que a areia apresenta uma baridade muito superior quando em comparação com a NHL3.5 utilizada indicando que, para o mesmo volume, a areia apresenta uma massa bastante superior à da cal.

### 3.3.2. Análise granulométrica do agregado

A análise granulométrica de um agregado consiste na determinação da distribuição das dimensões das partículas que constituem a respetiva amostra em função da sua dimensão. No presente trabalho foi determinada com base na norma NP EN 933-1:2000 [IPQ, 2000], através do método da peneiração, realizado com recurso aos peneiros ASTM das séries principal e secundária.

Primeiramente foi colhida uma amostra do repartidor, com cerca de 1 kg, e colocada na estufa até ser atingida massa constante. A amostra é derramada sobre uma série de peneiros sobrepostos, em que estes encontram-se organizados pela respetiva abertura da malha, isto é, com a dimensão das aberturas decrescendo de cima para baixo, sendo o conjunto submetido a agitação mecânica através de vibração horizontal (*Figura 3.2 c*) com o intuito de separar as partículas de areia consoante as suas dimensões.

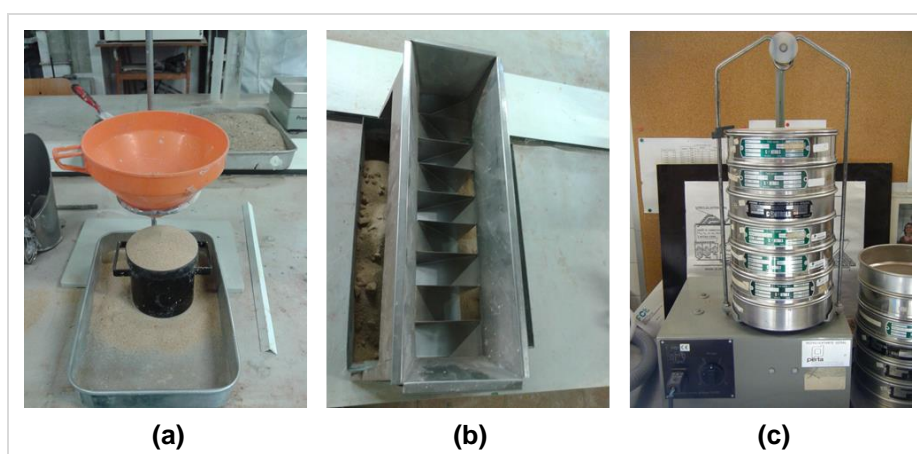


Figura 3.2 – Determinação da baridade da areia (a); repartidor de amostras (b); peneiros sobrepostos no aparelho de agitação (c)

Após o processo de vibração mecânica, é medida a massa de amostra que fica retida em cada peneiro, permitindo desta forma determinar a quantidade de material, em percentagem, que não passou por uma determinada dimensão. A sua dimensão corresponde no limite à abertura da malha no peneiro. Através das pesagens de material retido em cada peneiro e da massa total da amostra, pesada



inicialmente, é determinado a percentagem de material passado e retido acumulado (*Quadro 3.3*). Para as pesagens foi utilizada uma balança de precisão 0,1 g.

Quadro 3.3 – Análise granulométrica da areia

Malha		Resíduo		Acumulado [%]	
nº	mm	g	%	Passado	Retido
1" 1/2	38,1				
3/4"	19,1				
3/8"	9,52				
nº 4	4,76		0	100	0
nº 8	2,38	0,6	0,1	99,9	0,1
nº 16	1,19	2,5	0,3	99,7	0,3
nº 30	0,595	87,4	8,7	90,9	9,1
nº 50	0,297	603,3	60,4	30,6	69,4
nº 100	0,149	280,6	28,1	2,5	97,5
nº 200	0,075	23,7	2,4	0,2	99,8
refugo	-	1,5	0,2	-	-
<b>Totais</b>		999,6			276,2

Através da análise granulométrica do agregado, é ainda possível determinar a máxima e mínima dimensão do agregado e o respetivo módulo de finura. A máxima dimensão do agregado (D) corresponde à menor abertura da série de peneiros onde passa uma quantidade de material superior a 90%, e a mínima dimensão do agregado (d) ao maior peneiro onde passa uma quantidade de material menor ou igual a 5%. Já o módulo de finura, representa a dimensão média ponderada do peneiro no qual é retido o material, sendo calculado pela soma das percentagens totais que ficam retidas em cada peneiro da série principal (retidos acumulados), com exceção do peneiro nº 200, dividida por 100. Estes parâmetros são então apresentados no *Quadro 3.4*.

Quadro 3.4 – Máxima e mínima dimensão do agregado e respetivo módulo de finura

Parâmetro	Valor
<b>D [mm]</b>	0,595
<b>d [mm]</b>	0,149
<b>Módulo de finura</b>	1,8

Com a percentagem de material passado acumulado em cada peneiro já determinada, é definida a curva granulométrica da areia, sendo estas percentagens os valores das ordenadas e os das abcissas a abertura das malhas, em escala logarítmica (*Figura 3.3*).

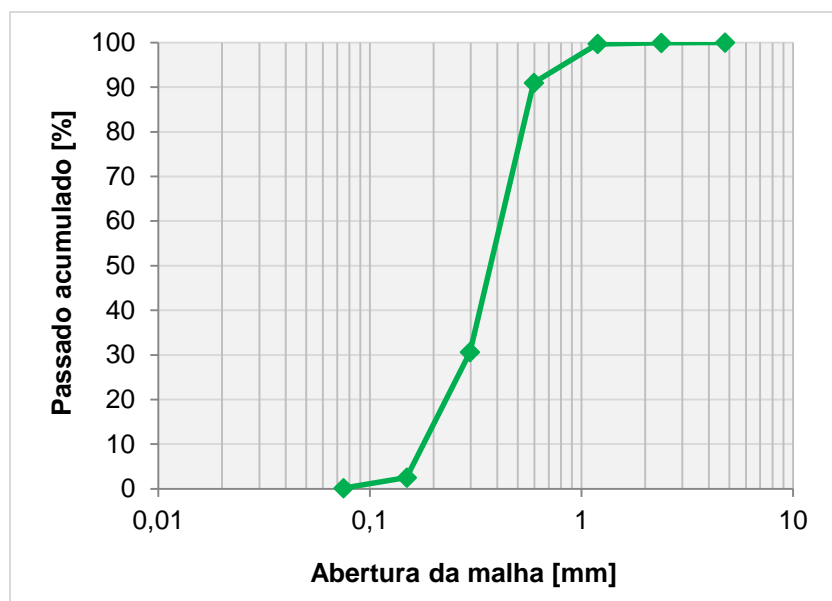


Figura 3.3 – Curva granulométrica da areia utilizada

Do *Quadro 3.4* constata-se que a mínima dimensão do agregado se aproxima da respetiva dimensão máxima, indicando que na sua constituição as partículas de areia têm dimensões semelhantes. Tal facto é igualmente concluído na análise da curva granulométrica, discutido no parágrafo seguinte. Ainda com base no *Quadro 3.4*, sendo o módulo de finura aproximado a 2, conclui-se que 0,297 mm corresponde à dimensão média ponderada do peneiro no qual é retida a areia.

Observando a *Figura 3.3*, verifica-se que a curva granulométrica da areia é uniforme uma vez que, sendo esta uma curva sensivelmente vertical, indica que as partículas de areia contêm praticamente as mesmas dimensões [ANTÃO, 2010]: caracteriza-se a areia como sendo quase monogranular. Ora este facto poderá não ser muito vantajoso para a característica das argamassas pois, por não ocorrer um rearranjo das partículas adequado, resulta um maior volume de vazios afetando desta forma a estrutura porosa da argamassa. Facilmente se percebe que, por outro lado, uma areia com granulometria extensa apresenta partículas de várias dimensões em que, no rearranjo destas, as partículas mais pequenas preenchem os espaços entre as partículas maiores, reduzindo assim o volume de vazios.

### 3.3.3. Índice de vazios do agregado

O índice de vazios é uma grandeza volumétrica definida através da relação entre o volume de vazios ( $V_v$ ) e o volume das partículas sólidas ( $V_s$ ), sendo uma grandeza adimensional [ANTÃO, 2010] expressa através da *equação 3.2*:

$$e = \frac{V_v}{V_s} \quad [\text{eq. 3.2}]$$

em que  $e$  representa o índice de vazios (adimensional),  $V_v$  o volume de vazios ( $\text{dm}^3$ ) e  $V_s$  o volume das partículas sólidas ( $\text{dm}^3$ ).

A determinação do  $V_v$  foi efetuada com base na norma NP EN 1097-3:2002 [IPQ, 2002]. Uma vez conhecida a baridade, já determinada anteriormente, é facilmente calculado o  $V_v$  através da percentagem de vazios do agregado em relação ao volume total ( $749 \text{ cm}^3$ ), sendo essa percentagem dada pela *equação 3.3*:

$$v = \frac{\rho_s - ba}{\rho_s} \times 100 \quad [\text{eq. 3.3}]$$

onde  $v$  corresponde à proporção volumétrica de vazios no recipiente (%),  $\rho_s$  a massa volúmica real do agregado seco em estufa e  $ba$  a respetiva baridade.

O volume que as partículas sólidas ocupam no volume total, é facilmente calculado através do quociente entre a massa da amostra considerada inicialmente (para a determinação da baridade) e a referida massa volúmica do agregado, dado pela *equação 3.4*:

$$V_s = \frac{m_a}{\rho_s} \quad [\text{eq. 3.4}]$$

em  $V_s$  é o volume das partículas sólidas ( $\text{dm}^3$ ),  $m_a$  a massa da amostra (kg) e  $\rho_s$  a massa volúmica real do agregado seco em estufa ( $\text{kg/dm}^3$ ).

Em laboratório foi então determinada a massa volúmica real da areia seca em estufa ( $\rho_s$ ), com base na norma NP EN 1097-6:2003/A1:2010 [IPQ, 2011], utilizando o método do picnómetro para partículas de agregado de dimensão entre 0,063 mm e 4 mm. Foram recolhidas três amostras de areia, cada uma com cerca de 1 kg. De seguida cada amostra foi lavada sobre o peneiro de 4 mm e sobre o de 0,063 mm, de modo a remover as partículas mais finas, rejeitando as retidas no peneiro de 4 mm, sendo colocada na estufa a  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  até o dia seguinte.

O ensaio inicia-se pela colocação da amostra no picnómetro e posterior adição de água a  $22 \pm 3^\circ\text{C}$ . O picnómetro é agitado e rodado cuidadosamente em posição inclinada, de modo a remover bolhas de ar. Seguidamente é colocado em água a  $22 \pm 3^\circ\text{C}$  durante aproximadamente um dia (*Figura 3.4 a*) e, após o banho, é novamente agitado e rodado como anteriormente descrito. Já com o funil de vidro colocado, é adicionada água ao picnómetro até atingir a marca do funil, procedendo-se à sua secagem pelo exterior para pesagem ( $M_1$ ). O material que estava dentro do picnómetro é derramado sobre um tabuleiro, retirando-se o excesso de água, e o picnómetro é novamente cheio apenas com água até a marca presente no funil, registando-se a massa do conjunto ( $M_2$ ), como mostrado na *Figura 3.4 (b)*. A amostra espalhada no tabuleiro é submetida a uma leve corrente de ar morno por forma a evaporar a humidade superficial das partículas, remexendo até que as partículas não adiram umas às outras. Após isto, a amostra saturada com a superfície seca é pesada ( $M_3$ ), sendo seguidamente colocada numa estufa ventilada a  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  até que seja obtida a sua massa constante ( $M_4$ ).

Ao todo foram realizados três ensaios, obtendo-se a média. Como existiam em laboratório apenas dois picnómetros, foram respetivamente realizadas as duas primeiras medições, sendo a

terceira realizada aquando do término das anteriores. Em todo o ensaio foi utilizada uma balança de precisão 0,1 g para efetuar as respetivas pesagens.

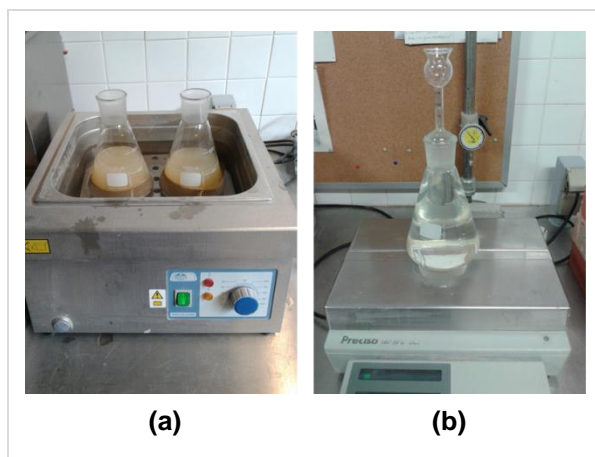


Figura 3.4 – Picnómetros colocados em água com temperatura controlada (a); pesagem do picnómetro cheio de água (b)

A massa volúmica das partículas secas em estufa ( $\rho_s$ ), é então determinada através da *equação 3.5*:

$$\rho_s = \rho_w \times \frac{M_4}{M_3 - (M_1 - M_2)} \quad [\text{eq. 3.5}]$$

em que  $\rho_s$  é a massa volúmica das partículas secas em estufa ( $\text{kg/dm}^3$ ),  $M_1$  a massa do picnómetro contendo a amostra saturada e água (kg),  $M_2$  a massa do picnómetro apenas cheio de água (kg),  $M_3$  a massa da amostra saturada com superfície seca ao ar (kg),  $M_4$  a massa no ar do provete seco em estufa (kg) e  $\rho_w$  a massa volúmica da água à temperatura do ensaio ( $\text{kg/dm}^3$ ), sendo neste caso de  $0,9975 \text{ kg/dm}^3$  correspondente à temperatura de  $23^\circ\text{C}$ .

Após calculado o parâmetro anterior através da *equação 3.5*, determina-se o volume de vazios com base na *equação 3.3* e o volume das partículas sólidas através da relação referida na *equação 3.4*. Por fim, já determinados estes parâmetros, é aplicado a *equação 3.2* para calcular o respetivo valor médio do índice de vazios da areia. Os resultados encontram-se registados no *Quadro 3.5*.

Quadro 3.5 – Determinação do índice de vazios

Medições	$\rho_s$ [ $\text{kg/dm}^3$ ]	$v$ [%]	$V_v$ [ $\text{dm}^3$ ]	$m_a$ [kg]	$V_s$ [ $\text{dm}^3$ ]	$e$ [-]
1	2,14	31,7	0,237	1,0947	0,511	0,46
2	2,19	33,1	0,248	1,0995	0,502	0,49
3	2,97	50,7	0,380	1,0971	0,369	1,03
média						0,66

Com base no *Quadro 3.5*, verifica-se que o valor médio determinado do índice de vazios da areia utilizada na produção das argamassas foi de 0,66. Tendo sido utilizada uma areia fina, seria expectável obter-se um índice de vazios mais baixo, dentro dos valores das duas primeiras medições (de acordo com o *Quadro 3.5*). Facilmente é observado que a terceira medição não se enquadra dentro dos valores das primeiras medições, sendo possivelmente devido a algum erro cometido durante o decorrer do ensaio. No entanto, não foi possível repetir mais vezes o ensaio.

### **3.4. Produção das argamassas**

Neste trabalho foram desenvolvidas argamassas de cal hidráulica natural NHL3.5 com adição de óxido de grafeno. As quantidades do ligante, do agregado e da água foram as mesmas para todas as argamassas variando apenas as quantidades de GO. Foi considerado o traço volumétrico de 1:3 (ligante:areia) e o GO foi adicionado nas dosagens de 0,05%, 0,1%, 0,5% e 1% da massa do ligante. As percentagens escolhidas foram definidas com base nos primeiros resultados obtidos na pesquisa bibliográfica, sendo que quando foi definida a campanha experimental, a síntese da parte bibliográfica ainda não se encontrava concluída. Por ainda não existirem estudos em que se utilize outro ligante para além do cimento, sendo o presente trabalho o primeiro a utilizar uma NHL como ligante, foi considerada uma gama de percentagens de GO variada, desde valores mais baixos até um pouco mais altos.

De um modo geral, foram produzidos três tipos de amassaduras de cal NHL3.5 com traço volumétrico 1:3, ou respetivo traço ponderal de 1:6, sem ou com a adição de GO. Foi produzida uma primeira amassadura sem qualquer adição de óxido de grafeno, sendo designada de referência (R). As outras duas foram produzidas já com a adição de GO, mas misturado de maneira diferente: uma com o GO primeiramente disperso em água (D); na outra foi adicionado diretamente em pó (P) aos restantes constituintes secos. Inicialmente foi produzida uma primeira amassadura experimental (S), sem adição de GO, que serviu apenas para determinar a quantidade de água consumida pela mistura de modo a ser obtida uma trabalhabilidade adequada. Dada esta amassadura não respeitar os parâmetros definidos, foi então produzida uma nova com menos quantidade de água (a R). Essa quantidade de água manteve-se nas composições com GO. No *Quadro 3.6* são apresentadas as composições de cada argamassa produzida, com indicação da relação A/L.

Quadro 3.6 – Composição das argamassas e relação água/NHL3.5

Amassadura		Areia [g]	NHL3.5 [g]	GO [g]	Água [ml]	A/L
Sem GO	S	1 846,4	298,9	-	430	1,44
	R	1 846,4	298,9	-	380	1,27
GO disperso	0,05D	1 846,4	298,9	0,1494	380	1,27
	0,1D	1 846,4	298,9	0,2989	380	1,27
	0,5D	1 846,4	298,9	1,4944	380	1,27
	1D	1 846,4	298,9	2,9888	380	1,27
GO em pó	0,05P	1 846,4	298,9	0,1494	380	1,27
	0,5P	1 846,4	298,9	1,4944	380	1,27

### 3.4.1. Preparação do óxido de grafeno

De acordo com as conclusões retiradas da análise bibliográfica efetuada, antes da adição do GO à mistura para a produção das argamassas, é fundamental que seja disperso em solução aquosa com recurso a uma técnica de dispersão, sendo a sonicação o método mais utilizado pelos investigadores. Este processo evita a formação de aglomerados e faz com que as nanofolhas de GO sejam bem dispersas na solução aquosa, facilitando posteriormente a sua dispersão na mistura com os restantes constituintes que compõem a argamassa.

A fim de se garantir uma boa dispersão do GO quando adicionado às argamassas a serem produzidas, tal como descrito anteriormente, neste trabalho também será disperso em solução aquosa com base no processo de sonicação. Este procedimento foi realizado no laboratório do DCM (FCT/UNL), antes da realização das amassaduras.

O GO foi disperso em 200 ml de água desionizada por sonicação durante 20 minutos. Começou-se por pesar a quantidade do pó de GO, correspondente às percentagens desejadas (*Quadro 3.5*), com recurso a uma balança de precisão 0,0001g (*Figura 3.5 a*), sendo depois introduzido num recipiente com maior capacidade. Seguidamente juntam-se 200 ml de água desionizada (*Figura 3.5 b*), correspondente a uma parte da água de amassadura, e depois o respetivo recipiente é colocado no sonicador de ponta (ultrasonic processor hielscher UP400S) para dar início ao processo de sonicação (*Figura 3.5 c*). Ao todo foram preparadas quatro soluções aquosas de GO (respetivamente para 0,05%, 0,1%, 0,5% e 1% da massa do ligante), sendo cada solução sonicada durante um total de 20 minutos. Devido ao aparelho utilizado, caso uma solução fique muito tempo a ser submetida a ultrassons, acaba por aquecer, correndo o risco de se dar alguma evaporação. Para evitar tal situação, cada solução foi sonicada em dois processos de 10 minutos, intervalados com uma pausa de 10 minutos.

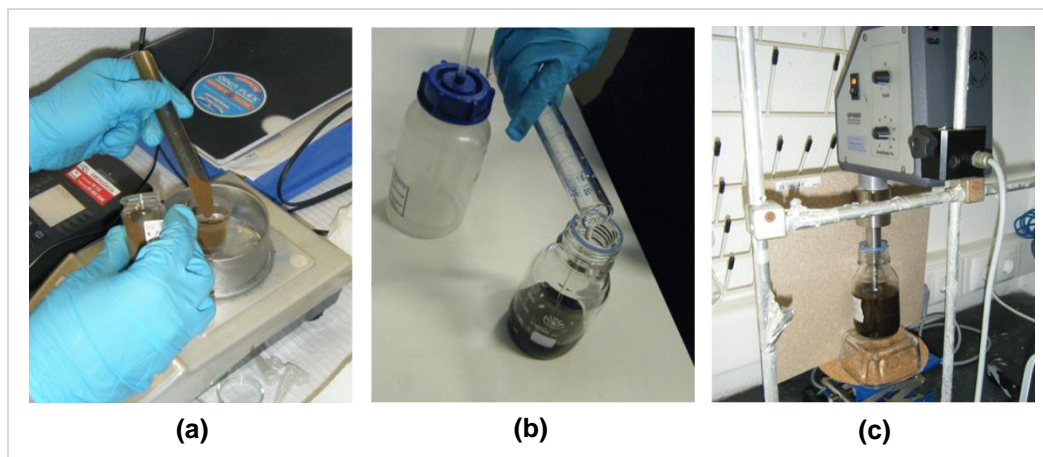


Figura 3.5 – Preparação da dispersão de GO: pesagem da quantidade necessária de GO em pó (a); adição de água desionizada ao GO (b); sonicação da dispersão (c)

Após a aplicação da sonicação às soluções preparadas contendo 0,5% e 1% GO, observou-se que ocorreu alguma deposição das partículas no fundo do recipiente, indicando que o GO não ficou totalmente disperso no líquido. Provavelmente deve-se ao facto do tempo de sonicação aplicado não ser suficiente para garantir uma boa dispersão de maiores concentrações mássicas de GO.

No caso em que o GO será usado sob a forma de pó, não são necessárias quaisquer preparações prévias, bastando por isso ser adicionado diretamente à mistura que compõe as respetivas amassaduras.

### 3.4.2. Amassadura

O processo de amassadura decorreu no laboratório do DEC (FCT/UNL), com base na norma EN 1015-2:1998 [CEN, 1998a], embora não tenham sido seguidos todos os passos, sendo definidos tempos diferentes para o processo de mistura mecânica. As amassaduras foram realizadas no mesmo dia em que foram preparadas as soluções aquosas de GO, sendo a preparação efetuada na parte da manhã e as respetivas amassaduras na parte da tarde.

Quanto ao processo de amassadura, começou-se pela medição da massa dos constituintes sólidos, nomeadamente da areia e da cal (*Figura 3.6 a*), com recurso a uma balança de precisão 0,1g, sendo de seguida homogeneizados com auxílio de uma colher de pedreiro (*Figura 3.6 b*). A mistura é então colocada cuidadosamente no recipiente do misturador mecânico, por forma a evitar desperdícios, sendo o equipamento ligado numa velocidade baixa de rotação durante 150 segundos (velocidade 1). Nos primeiros 20 segundos do processo é introduzida a água de amassadura (*Figura 3.6 d*). Posteriormente o misturador mecânico é parado durante 30 segundos, servindo esta pausa para a limpeza dos bordos do recipiente com auxílio da colher de pedreiro, procurando-se envolver toda a mistura. Por fim, o misturador mecânico é ligado por mais 30 segundos.

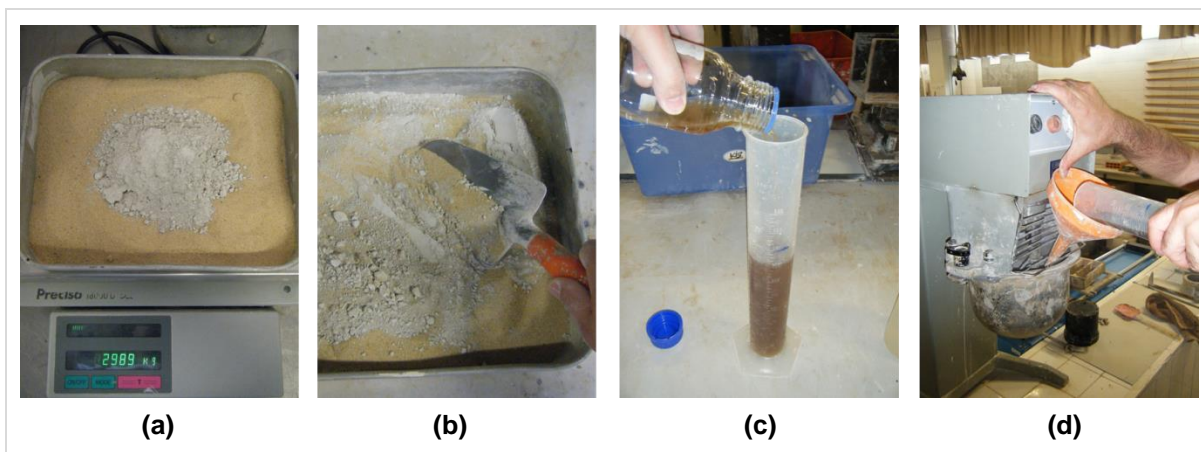


Figura 3.6 – Processo de amassadura: pesagem dos constituintes sólidos (a) e respetiva homogeneização (b); preparação da água de amassadura com o GO sonicado (c); introdução da água preparada aos constituintes sólidos durante o início do processo de amassadura mecânica (d)

Nas amassaduras contendo óxido de grafeno procedeu-se praticamente da mesma forma com, no entanto, algumas particularidades. No caso da amassadura com o GO disperso em solução aquosa, o recipiente contendo a dispersão foi primeiramente agitado, de modo a que não ficasse nenhum depósito no fundo do recipiente, sendo depois vertido numa proveta graduada (*Figura 3.6 c*). De seguida adiciona-se água da torneira até perfazer o volume necessário para a amassadura. Quanto à amassadura com a adição de GO em pó, aquando da introdução dos constituintes sólidos no recipiente do misturador mecânico, é adicionado o referido pó, procedendo-se posteriormente de igual forma.

É de salientar que no momento em que foi introduzida a água de amassadura contendo 0,5% de GO disperso no recipiente do misturador mecânico, ficaram depositados alguns resíduos no fundo da proveta, indicando novamente que as partículas de GO não se encontravam bem dispersas no líquido. Tal situação poderá influenciar os resultados obtidos nos ensaios que serão realizados ao longo da campanha experimental, uma vez que esta amassadura terá na sua constituição menor quantidade de GO em relação à quantidade inicialmente idealizada.

Para prevenir tal situação, no momento da adição da água de amassadura contendo 1% GO, foi vazado parte do líquido para o recipiente do misturador mecânico, agitando-se posteriormente a proveta com o restante líquido, vertendo-o de seguida.

### 3.4.3. Caracterização das argamassas no estado fresco

Concluído o processo de amassadura, antes da execução dos provetes, são realizados dois ensaios de caracterização das argamassas no seu estado fresco, nomeadamente a consistência por espalhamento e a massa volúmica.



### 3.4.3.1. Ensaio de consistência por espalhamento

A realização deste ensaio vem permitir a avaliação, de forma aproximada, da trabalhabilidade das argamassas produzidas ou a influência que nelas tem a quantidade de água utilizada.

Neste trabalho, a medição da consistência das argamassas foi realizada segundo a norma EN 1015-3:1999 [CEN, 1999c], tendo início após o processo de amassadura. Foi definido que as argamassas teriam que ter uma trabalhabilidade adequada, com espalhamentos na ordem dos 160mm. Posto isto, foi realizada a primeira amassadura (S), onde foi estipulado uma determinada quantidade de água, mas que se revelou não ser a mais acertada, por apresentar um espalhamento superior ao pretendido. Portanto, foi diminuída a quantidade de água na segunda amassadura produzida (R), resultando em espalhamentos próximos do valor estabelecido.

Antes do início do ensaio, humedece-se primeiramente a mesa de espalhamento, o molde troncocónico e o pilão. Começa-se pela colocação do molde troncocónico no centro da referida mesa, enchendo-o em duas camadas, sendo que cada camada é compactada com auxílio do pilão com um mínimo de 10 pancadas (*Figura 3.7 a*). Após o apiloamento da segunda camada, a superfície é rasada com auxílio da colher de pedreiro (*Figura 3.7 b*) e o molde retirado (*Figura 3.7 c*). Por fim roda-se a manivela da mesa de espalhamento durante 15 segundos, correspondente a 15 pancadas, sendo posteriormente medido o espalhamento segundo um mínimo de dois eixos ortogonais com auxílio de uma craveira e uma régua (*Figura 3.7 d*).

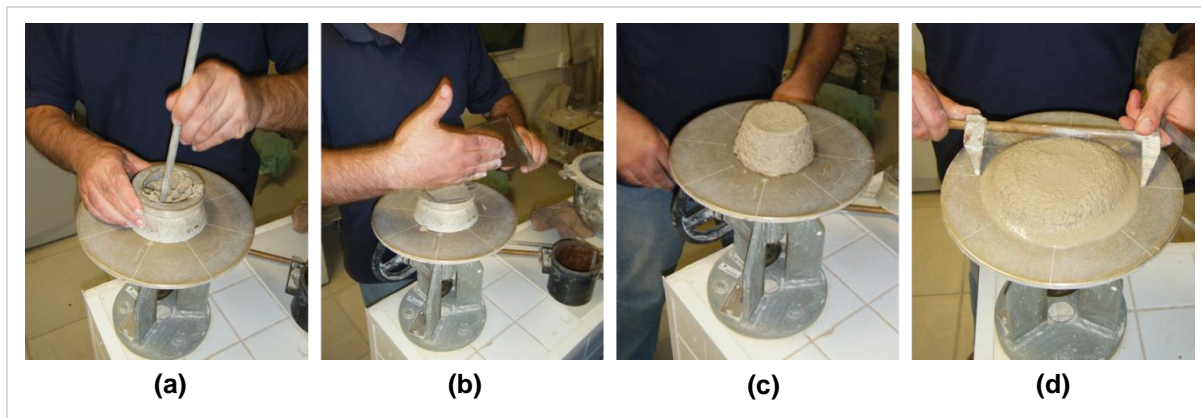


Figura 3.7 – Ensaio de consistência por espalhamento: apiloamento da 1ª camada (a); superfície rasada (b); provete com o molde retirado (c); medição do espalhamento após 15 pancadas (d)

Com base nas três medições realizadas é feita uma média, sendo os resultados expressos sob a forma de um gráfico de barras, incluindo o desvio-padrão de cada amassadura produzida (*Figura 3.8*). Todos os valores individuais registados encontram-se nos **Anexos** (*Quadro II.2 – Anexo II*).

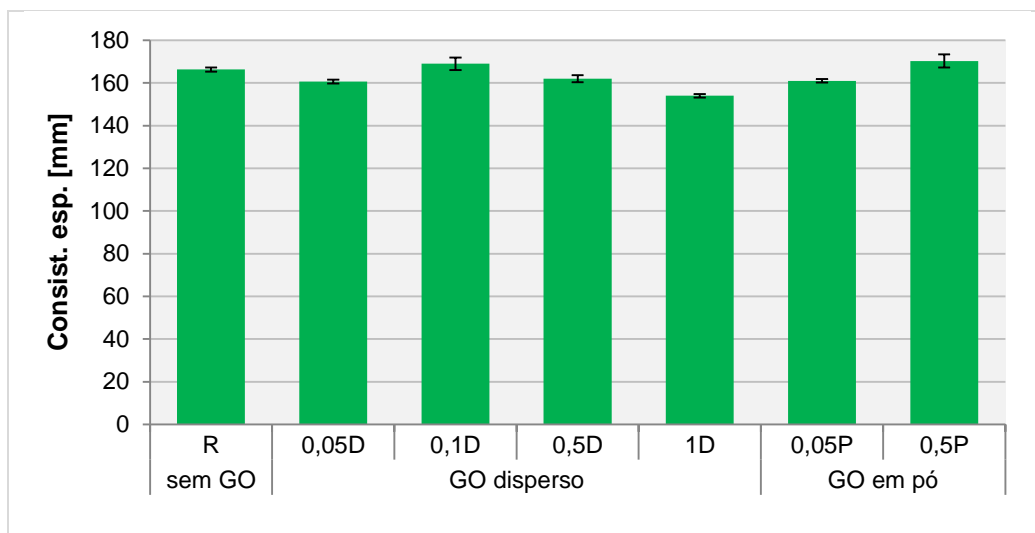


Figura 3.8 – Consistência por espalhamento

Observando a *Figura 3.8*, verifica-se que, no geral, a adição de GO nas argamassas produzidas leva a uma ligeira diminuição na consistência por espalhamento. Contudo, os valores aproximam-se do espalhamento estabelecido inicialmente, pelo que se considera que a trabalhabilidade das argamassas é adequada. A ligeira redução que ocorre poderá dever-se à elevada superfície específica do GO e ao facto de esta ser fortemente hidrofílica [LV *et al.*, 2014b], acabando por reter alguma água da amassadura e reduzindo assim a quantidade de água livre.

Da amassadura S produzida mediu-se um espalhamento à volta dos 210 mm, embora não seja representado no gráfico. Ora, tendo a amassadura S uma maior quantidade de água, seria de esperar que fosse obtido um maior espalhamento. Daqui pode-se concluir que, quanto maior a relação A/L, maior o espalhamento medido e, consequentemente, maior dificuldade em assegurar uma trabalhabilidade adequada.

#### 3.4.3.2. Massa volúmica no estado fresco

A determinação da massa volúmica da argamassa no seu estado fresco permite avaliar o efeito da adição de diferentes quantidades de GO na massa volúmica do produto produzido. O referido ensaio foi realizado com base na norma EN 1015-6:1998 [CEN, 1998b], sendo realizado após terminado o processo de amassadura.

O ensaio começa pela pesagem de um recipiente cilíndrico ( $m_1$ ), de volume conhecido ( $V$ ), enchendo-o posteriormente com a argamassa produzida, sendo o enchimento efetuado em duas camadas (*Figura 3.9 a e c, respetivamente*), cada uma delas compactada. Esta é realizada através da inclinação do recipiente em lados alternados até 3 cm e deixando cair, num total de 10 vezes (*Figura 3.9 b*). Após a compactação da segunda camada, rasa-se a superfície com auxílio da colher de pedreiro (*Figura 3.9 d*), retirando os restos, e pesa-se o conjunto ( $m_2$ ). Nas pesagens foi utilizada uma balança de precisão 0,1 g.

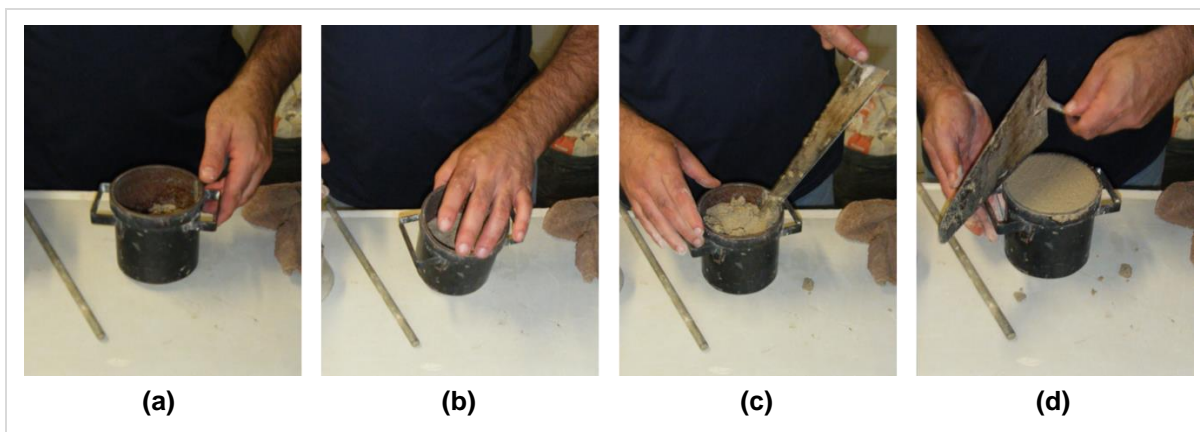


Figura 3.9 – Massa volúmica da argamassa no estado fresco: 1ª camada de argamassa colocada (a); compactação (b); colocação da 2ª camada (c); superfície rasada (d)

A massa volúmica da argamassa no estado fresco é determinada pela *equação 3.6*:

$$MV_{fresco} = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad [\text{eq. 3.6}]$$

em que  $MV_{fresco}$  é a massa volúmica no estado fresco ( $\text{kg/m}^3$ ),  $m_1$  a massa do recipiente (kg),  $m_2$  a massa do recipiente cheio de argamassa (kg) e  $V$  o volume do recipiente ( $\text{m}^3$ ).

Os resultados médios obtidos são expressos na *Figura 3.10*. Os valores individuais de cada medição encontram-se nos **Anexos** (*Quadro II.3 – Anexo II*).

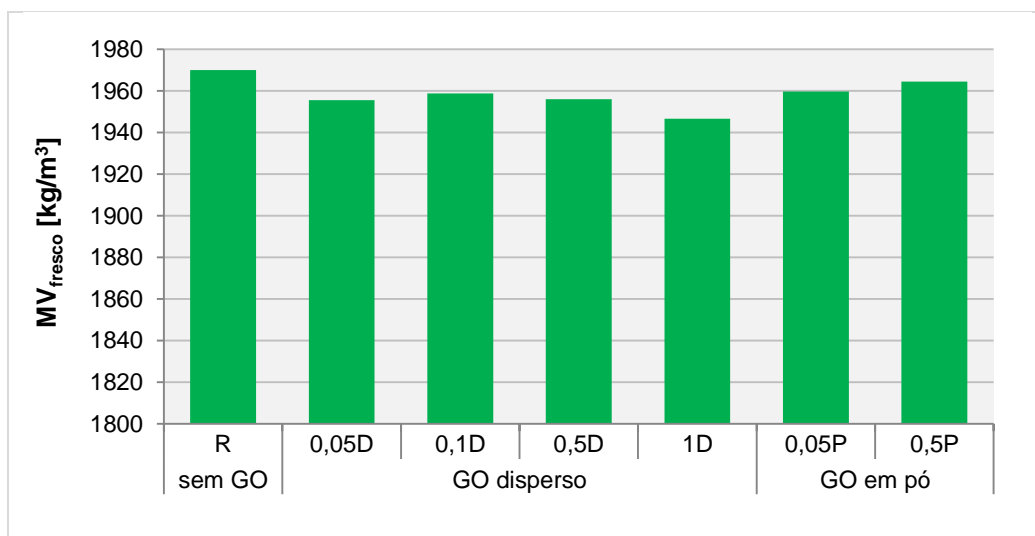


Figura 3.10 – Massa volúmica no estado fresco

Analisando a *Figura 3.10*, verifica-se que a introdução de GO nas argamassas produzidas, tanto disperso como em pó, diminui a massa volúmica da respetiva argamassa de uma forma muito ligeira. Verifica-se mais ou menos uma tendência de redução da  $MV_{fresco}$  com o aumento das dosagens de GO disperso. Nas adições de GO em pó é observada igualmente uma redução no valor da  $MV_{fresco}$ , embora menos acentuada que nas adições de GO disperso. Tal facto poderá dever-se às folhas de GO não se encontrarem bem dispersas nas argamassas produzidas, estando possivelmente aglomeradas

umas às outras e conduzindo, assim, a uma redução da superfície livre das folhas de GO. Esta redução faz com seja retida menor quantidade de água de amassadura, resultando numa amostra com maior quantidade de material, logo maior massa volúmica no estado fresco.

De um modo geral, a massa volúmica acompanha os resultados referentes ao espalhamento das argamassas.

#### 3.4.4. Provetes e condições de cura

Neste trabalho foram produzidos dois tipos de provetes: provetes prismáticos de dimensões 40 mm x 40 mm x 160 mm e provetes cilíndricos de dimensões Ø90 mm x 20 mm. Para cada tipo de amassadura produzida, foram moldados três provetes prismáticos e três cilíndricos.

Para a execução dos provetes prismáticos colocou-se a argamassa num molde metálico, com aplicação prévia de descofrante (*Figura 3.11 a*) e já posicionado no compactador mecânico (*Figura 3.11 b*), em duas camadas, sendo cada camada submetida a compactação mecânica através de 20 pancadas. Após a compactação da segunda camada, a superfície do molde foi rasada com auxílio da colher de pedreiro, sendo colocado num sítio nivelado (*Figura 3.11 c*). Quanto à execução dos provetes cilíndricos, foram apenas colocadas as argamassas nos respetivos provetes e compactadas ligeiramente com a colher de pedreiro (*Figura 3.11 d*).

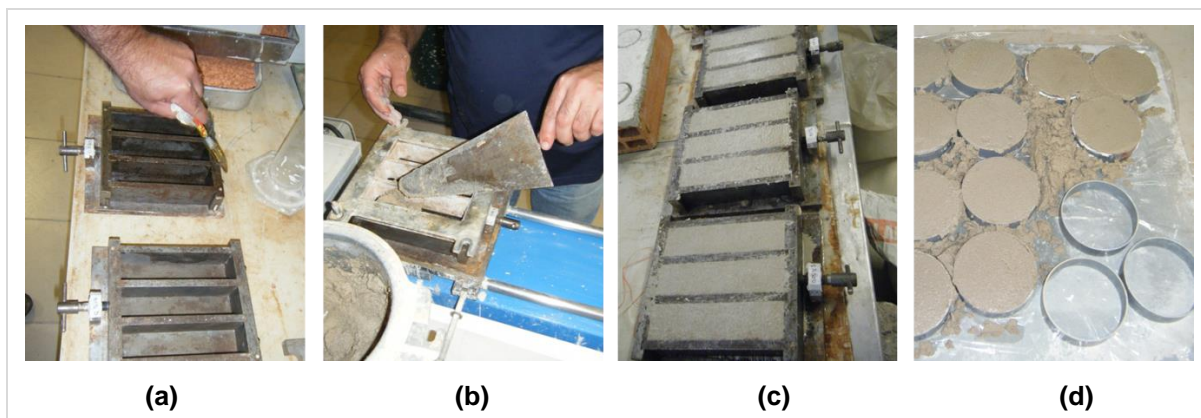


Figura 3.11 – Execução dos provetes prismáticos e cilíndricos: aplicação de descofrante (a); colocação da argamassa no molde posicionado no compactador mecânico (b); provetes nos moldes (c e d)

No que toca às condições de cura, todos os provetes foram colocados dentro de sacos de polietileno logo após a moldagem de todos os provetes, tendo aí permanecido durante sete dias (*Figura 3.12 a e b*). Ao final do segundo dia procedeu-se à desmoldagem dos provetes prismáticos. No caso dos provetes cilíndricos não foi necessária a desmoldagem, por não interferir nos ensaios a realizar e para não ocorrer o risco de danificar os provetes. No final do sétimo dia após a moldagem, todos os provetes foram retirados dos sacos e colocados na sala de temperatura e humidade relativa controladas

do DEC, sendo expostos a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $65 \pm 5\%$  HR (Figura 3.12 c e d), durante 21 dias até ao início dos ensaios de caracterização mecânica.

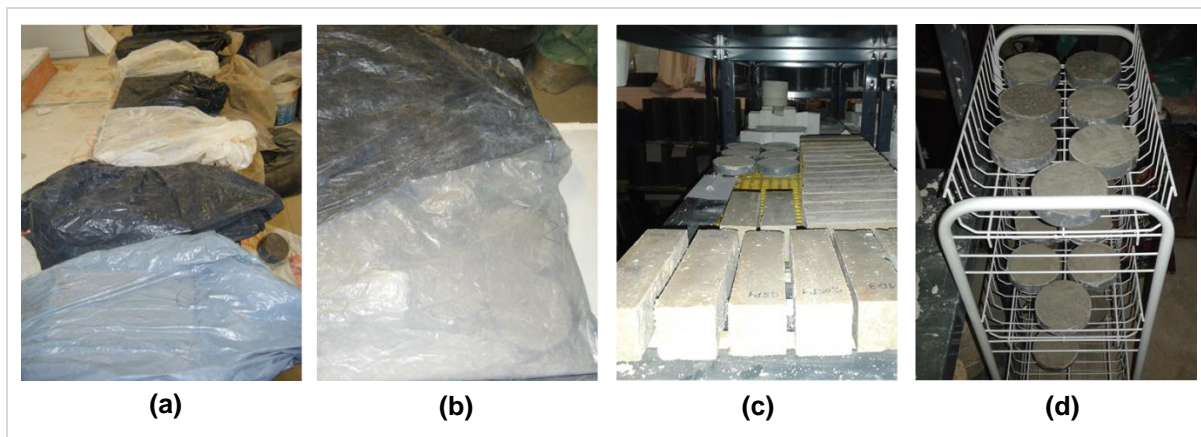


Figura 3.12 – Condições de cura: provetes prismáticos (a) e cilíndricos (b) em sacos de polietileno durante 7 dias; ambos os provetes na sala de cura condicionada durante 21 dias (c e d respetivamente)



### 3.5. Procedimentos de ensaio e apresentação de resultados

Ao fim dos 28 dias foram iniciados os ensaios de caracterização das argamassas no estado endurecido. No *Quadro 3.7* apresenta-se a organização dos ensaios de acordo com o tipo de provete que será utilizado para o efeito.

Começou-se por ensaiar os provetes prismáticos, através da determinação da massa volúmica aparente, seguida do módulo de elasticidade dinâmico e da resistência à tração por flexão, do qual resultam duas metades. Uma das metades do provete foi utilizada para a determinação da resistência à compressão, resultando daqui outras três metades: o topo serve para observação na lupa binocular e para determinação da porosidade aberta, MIP, espectros de FTIR e XRD; as restantes duas são ensacadas para futuros ensaios. A outra metade do provete resultante do ensaio de tração por flexão é utilizada primeiramente para executar o ensaio de absorção de água por capilaridade, seguindo-se o de secagem. Com os provetes cilíndricos, começou-se pelos ensaios térmicos e pela medição da dureza superficial, seguindo-se posteriormente a realização dos ensaios de permeabilidade ao vapor de água e absorção de água sob baixa pressão.



Quadro 3.7 – Organização dos ensaios a realizar às argamassas no estado endurecido de acordo com o tipo de provete

Provetes	Ensaios no estado endurecido	Laboratório (FCT/UNL)
<b>Prismáticos</b> 4x4x16 cm <sup>3</sup> 	Massa volúmica aparente (por geometria) Módulo de elasticidade dinâmico Resistência à tração por flexão Resistência à compressão Absorção de água por capilaridade Secagem Porosidade aberta Porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) Observação na lupa binocular	DEC
	Espetroscopia por FTIR Difração de raios X	DCM
<b>Cilíndricos</b> Ø9x2 cm <sup>3</sup> 	Condutibilidade térmica e calor específico Dureza superficial por durómetro Permeabilidade ao vapor de água Absorção de água sob baixa pressão	DEC

### 3.5.1. Massa volúmica aparente

A massa volúmica aparente da argamassa no estado endurecido ( $MV_{\text{endurecido}}$ ) é facilmente calculada através do quociente entre a massa do provete e o volume determinado com base nas dimensões registadas dos respetivos provetes com recurso a uma craveira digital (*Figura 3.14 a*).

Na *Figura 3.13* são apresentados os resultados médios da massa volúmica aparente no estado endurecido de cada argamassa produzida, incluindo o desvio-padrão, estando todas as medições e cálculos efetuados para cada um dos provetes nos **Anexos** (*Quadro II.4 – Anexo II*).

Com base no gráfico apresentado na *Figura 3.13* numa primeira análise, verifica-se que, considerando o desvio-padrão, a introdução do GO conduz a uma ligeira diminuição da massa volúmica das argamassas no estado endurecido. Começando-se pela observação das argamassas sem GO (S e R) constata-se que, para menores quantidades de água, resulta numa  $MV_{\text{endurecido}}$  mais alta.

Quanto às argamassas contendo GO disperso constata-se que, com o aumento das dosagens do nanomaterial, a massa volúmica tende a diminuir. O facto de esta tendência não ser cumprida entre as argamassas 0,5D e 1D é facilmente justificado pela argamassa 0,5D conter uma menor dosagem de GO do que aquela inicialmente definida, devido à deposição de partículas na proveta no ato da

amassadura, resultando por isso num menor valor da  $MV_{\text{endurecido}}$ . Para as adições de GO em pó verifica-se reduções muito pouco significativas na massa volúmica das argamassas quando em comparação com a argamassa de referência.

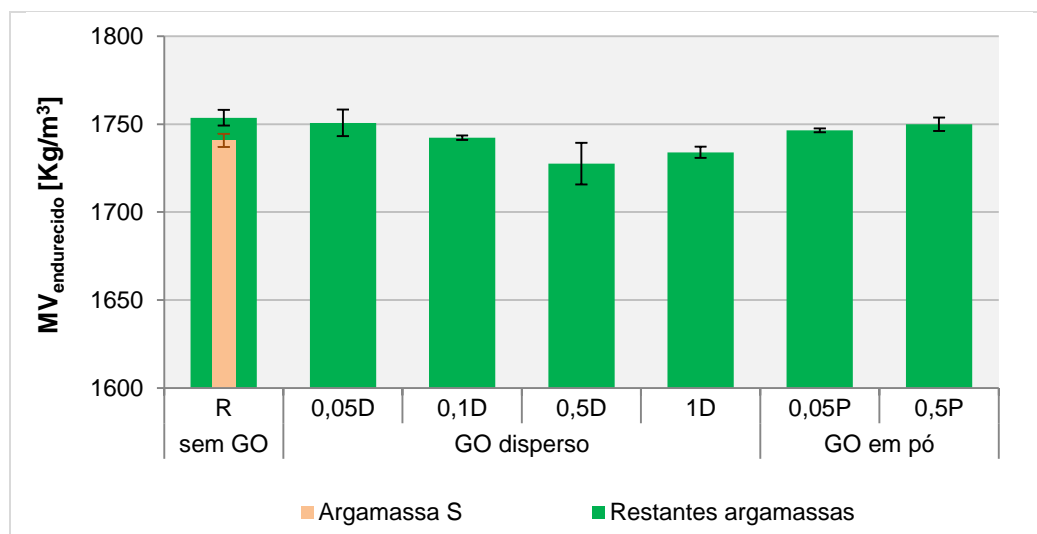


Figura 3.13 – Massa volúmica aparente no estado endurecido (por geometria)

Comparando as argamassas com adições de GO disperso com as adições diretas sob a forma de pó, verifica-se uma menor redução na massa volúmica das argamassas com GO em pó. Os resultados são coincidentes com a massa volúmica no estado fresco, expostos em 3.4.3.2, na medida em que uma argamassa contendo menor quantidade de água, ao evaporar, irá resultar em menores quantidades de espaços vazios e, conseqüentemente, irá ter maior massa volúmica no estado endurecido.

### 3.5.2. Módulo de elasticidade dinâmico

O módulo de elasticidade dinâmico ( $E_d$ ) define-se como uma medida da rigidez de um material sólido, permitindo desta forma avaliar a deformabilidade de uma argamassa. Foi determinado com base na norma NP EN 14146:2006 [IPQ, 2007].

O parâmetro em causa foi determinado através da medição da frequência de ressonância longitudinal com recurso a um equipamento específico (ZEUS Resonance Meter).

Os valores de massa e dimensões aferidos no ensaio de massa volúmica no estado endurecido de todos os provetes são introduzidos no programa de cálculo associado ao referido equipamento. Posteriormente o provete prismático é colocado no equipamento (*Figura 3.14 b*) e dá-se início à medição, onde através da emissão e receção de vibrações longitudinais, o programa regista a frequência de ressonância associada, calculando automaticamente os valores do  $E_d$ .



Figura 3.14 – Ensaio do módulo de elasticidade dinâmico: craveira digital para medição dos provetes (a); equipamento utilizado no ensaio (b)

Foram realizadas várias leituras a cada provete no programa associado, alterando para isso a posição do provete no equipamento, através da rotação em torno do eixo longitudinal.

Os resultados médios do módulo de elasticidade dinâmico das argamassas são apresentados na *Figura 3.15*, sendo apenas expressos os valores médios obtidos com base nas medições efetuadas e o respetivo desvio-padrão associado. Todos os valores individuais fornecidos pelo equipamento encontram-se registados nos **Anexos** (*Quadro II.5 – Anexo II*). Em cada provete foram detetadas duas frequências de ressonância, uma indicando valores de  $E_d$  entre 1400-1900 MPa e outra num intervalo entre 5400-7800 MPa. Foram comparadas as duas frequências com os resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração por flexão e à compressão, apresentados mais à frente, e com valores de  $E_d$  de argamassas de NHL3.5 de outros estudos [GRILLO et al., 2014], observando-se que os valores da segunda gama de frequência indiciam ser os corretos.

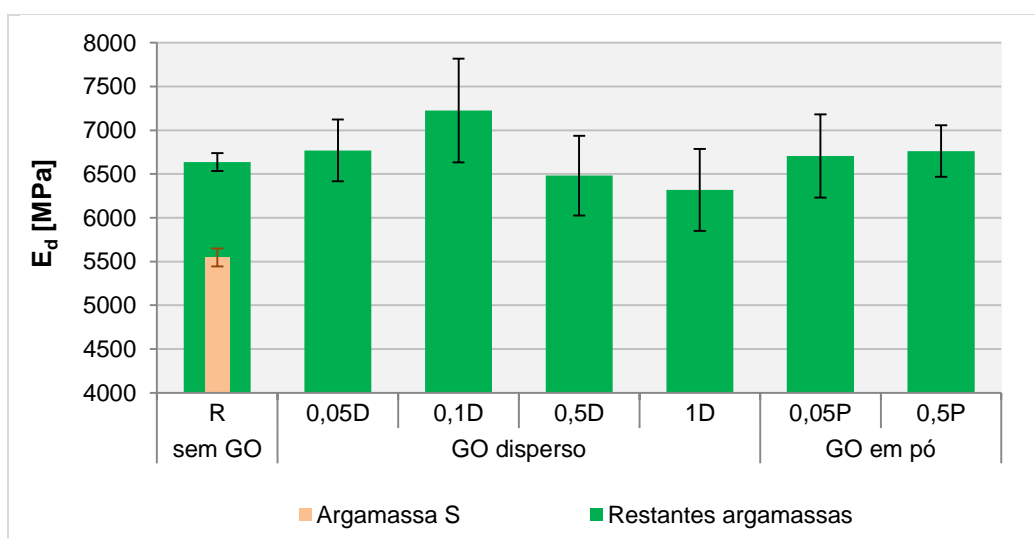


Figura 3.15 – Módulo de elasticidade dinâmico aos 28 dias



Numa análise mais global do gráfico apresentado na *Figura 3.15* observa-se que o  $E_d$  das argamassas com a adição de óxido de grafeno não sofre grandes alterações, quando comparadas com a argamassa de referência.

No caso da argamassa S, tendo sido utilizado um volume maior de água na amassadura, o valor do  $E_d$  é inferior em comparação com a argamassa de referência, tal como seria expectável. Nas argamassas 0,05D e 0,1D, considerando o desvio-padrão, observa-se um ligeiro aumento deste parâmetro com posterior redução para dosagens superiores. Nas argamassas com adições de GO em pó verifica-se um ligeiro aumento, embora menos acentuado que nas argamassas com dosagens mais baixas de GO disperso.

### 3.5.3. Resistência à tração por flexão

Após a realização do ensaio de determinação do módulo de elasticidade dinâmico, passa-se aos ensaios das resistências mecânicas, mais precisamente da resistência à tração por flexão e da resistência à compressão. Inicialmente começa-se pelo primeiro ensaio referido, sendo realizado com base na norma EN 1015-11:1999 [CEN, 1999b].

O ensaio para determinação da resistência à tração por flexão ( $R_f$ ) é realizado através de um equipamento de tração universal (ZWICK Z050), recorrendo-se ao método de tração imposta por flexão em três pontos do provete, com a aplicação de uma carga de 2 kN feita a uma velocidade de 0,2 mm/min.

O provete é colocado horizontalmente sobre dois apoios distanciados entre si de 100 mm, de forma centrada. Foi tido o cuidado de não ser colocada a face rugosa do provete em contacto com os apoios e também na face oposta, onde irá ser aplicada a carga. É iniciado o carregamento, sendo aplicada uma carga a meio vão do provete de forma constante até que ocorra a rotura (*Figura 3.16 a*). Através do programa associado ao equipamento regista-se a força máxima a que o provete foi submetido quando atingiu a rotura.

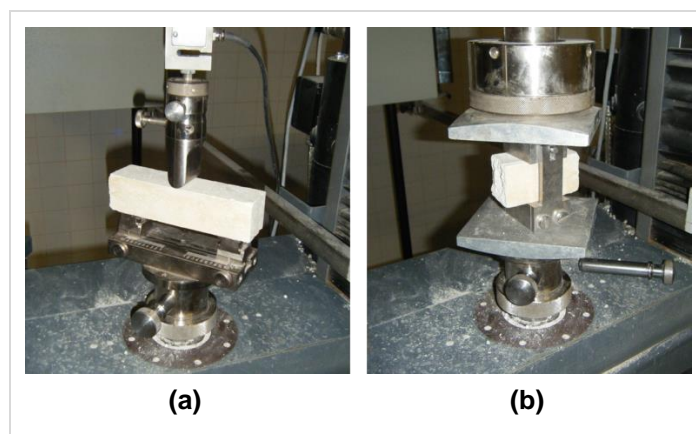


Figura 3.16 – Ensaio de resistências à tração por flexão (a) e à compressão (b)

Os valores da resistência à tração por flexão são obtidos em função da força máxima registada que levou o provete à rotura, sendo expressos segundo a *equação 3.7*:

$$R_f = 1,5 \frac{F_{f,máx} \times L}{b \times d^2} \quad [\text{eq. 3.7}]$$

com  $R_f$  correspondendo à resistência à tração por flexão (MPa),  $F_{f,máx}$  a força máxima de flexão aplicada ao provete (N),  $L$  a distância entre os apoios (mm),  $b$  e  $d$  as dimensões da base do provete (mm).

Na *Figura 3.17* são apresentados os resultados das resistências à tração por flexão, sendo apenas expressos os valores médios determinados com base em cada provete e o respetivo desvio-padrão. Todos os dados e cálculos deste parâmetro para cada um dos provetes encontram-se registados nos **Anexos** (*Quadro II.6 – Anexo II*).

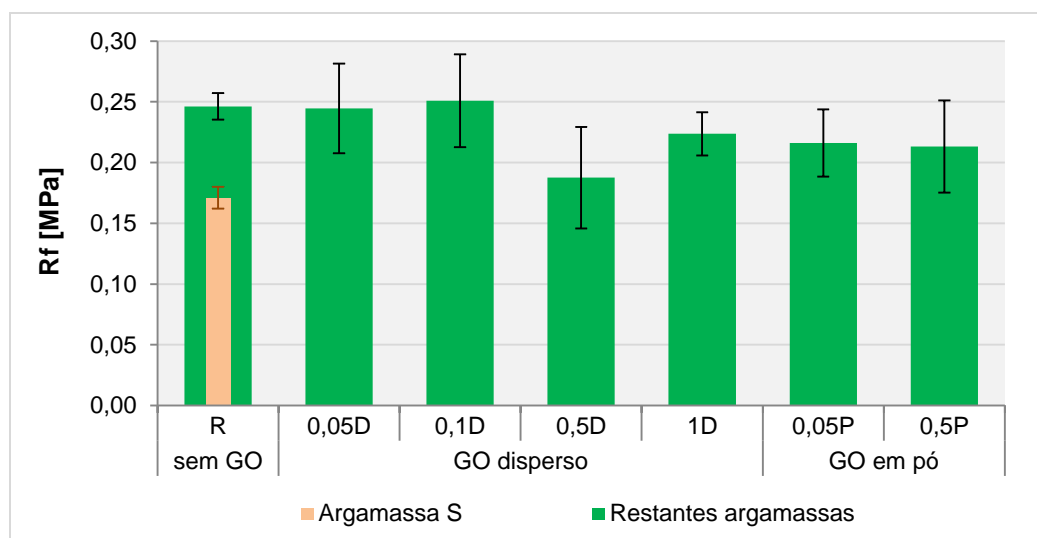


Figura 3.17 – Resistência à tração por flexão aos 28 dias

Analisando os resultados da  $R_f$  presentes na *Figura 3.17*, verifica-se que na generalidade a adição de GO não tem grande influência nas resistências à tração por flexão das argamassas. Nas argamassas sem o referido nanomaterial, verifica-se que a redução da água de amassadura conduziu a um aumento na  $R_f$ , tal como seria expectável. Tendo em atenção o desvio-padrão, nas adições até 0,1% de GO disperso observa-se um ligeiro aumento do referido parâmetro. Já para argamassas com dosagens iguais ou superiores a 0,5% de GO disperso ou para adições de GO em pó, a  $R_f$  tem tendência a diminuir.

### 3.5.4. Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão realizou-se na sequência do ensaio anterior, utilizando-se uma das metades resultantes do provete, sendo o procedimento de ensaio com base na mesma norma EN 1015-11:1999 [CEN, 1999b].

Para a determinação da resistência à compressão é utilizado o mesmo equipamento que no ensaio anterior, sendo neste caso aplicada uma carga de 50 kN a uma velocidade de 0,7 mm/min.

A referida metade do provete é colocada horizontalmente num suporte metálico específico para receber o carregamento, de forma centrada e sem que a face rugosa esteja em contacto com o respetivo suporte. À semelhança do ensaio anterior, é iniciado o carregamento e, assim que se atinge a rotura do material, é registada a respetiva força máxima (*Figura 3.16 b*).

A resistência à compressão das argamassas  $R_c$  (MPa) é determinada através do quociente da força máxima registada que levou o provete à rotura  $F_{c,máx}$  (N), pela respetiva área de contacto  $A$  (mm<sup>2</sup>).

Na *Figura 3.18* apresentam-se os valores médios da  $R_c$  e respetivo desvio-padrão de cada tipo de argamassa produzida. Os resultados de cada provete encontram-se registados nos **Anexos** (*Quadro II.6 – Anexo II*).

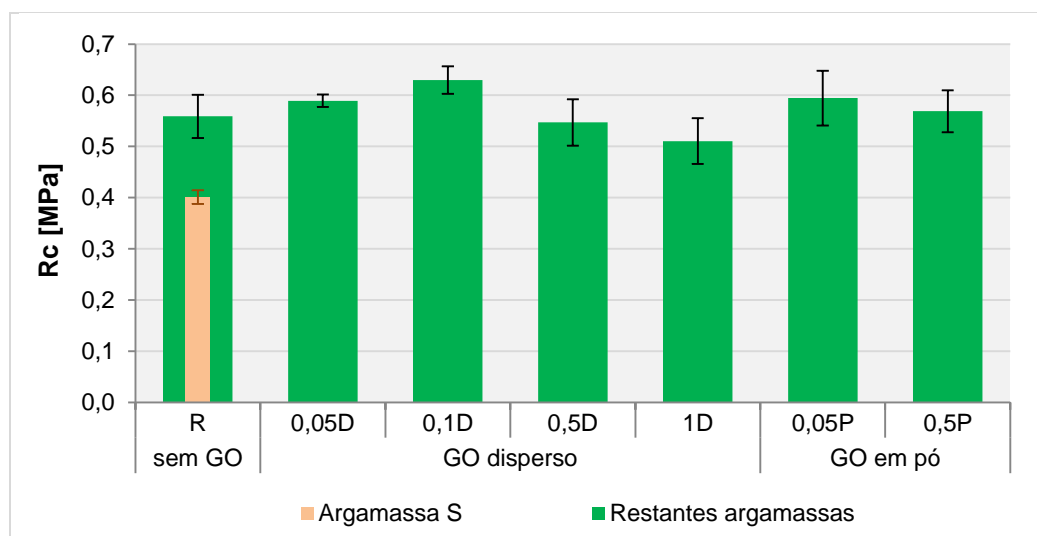


Figura 3.18 - Resistência à compressão aos 28 dias

De um modo geral, verifica-se na *Figura 3.18* que a adição de GO também não tem muita influência na  $R_c$ , tal como verificada na  $R_f$ . Analisando primeiramente as argamassas sem qualquer adição de GO, tal como no ensaio anterior, assiste-se a um aumento da  $R_c$  com a diminuição da quantidade da água de amassadura. Observando apenas as argamassas contendo GO disperso, nota-se um ligeiro aumento no valor da  $R_c$  com adições até 0,1% de GO. No entanto, para dosagens superiores a 0,5% de GO, ocorre uma ligeira diminuição quando comparadas com a argamassa de referência. Referente às argamassas com adições de GO em pó, ocorre um ligeiro aumento na  $R_c$  das argamassas, sendo mais significativo com a dosagem mais baixa.

Os resultados são coincidentes com a massa volúmica no estado endurecido, apresentados anteriormente em 3.5.1., uma vez que argamassas com maiores quantidades de GO disperso levam a uma maior redução da massa volúmica. Por sua vez, estas argamassas contêm por isso maior quantidade de espaços vazios, conduzindo assim a uma argamassa menos compacta, logo com menor valor de  $R_c$ . Comparando os resultados das argamassas com ambas as adições de GO, disperso ou em pó, não se verificam grandes variações embora as argamassas em pó, por se apresentarem mais compactas, tenham  $R_c$  ligeiramente maiores.

### 3.5.5. Absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade permite estudar o comportamento das argamassas face à água. Foi executado com base nas normas EN 1015-18:2002 [CEN, 2002] e EN 15801:2009 [CEN, 2009a], utilizando a outra metade do provete resultante do ensaio de resistência à tração por flexão.

Antes de ser dado início ao ensaio, foi necessário proceder-se a uma preparação prévia dos provetes e das condições de ensaio. Por forma a tornar a respetiva metade do provete numa amostra regular (com as mesmas dimensões), a extremidade onde ocorreu a rotura no ensaio de Rf foi previamente cortada com recurso a uma serra mecânica, resultando assim numa secção com superfície plana. Posteriormente os provetes foram colocados na estufa a  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  durante cerca de 48 horas, até ser atingida massa constante, por forma a garantir que estivessem completamente secos no início do ensaio. De seguida são retirados da estufa e colocados a arrefecer à temperatura ambiente, em ambiente seco. Após o arrefecimento, é feita a selagem das faces laterais com uma mistura líquida (de cera e pez de louro), deixando-se intactos a base e o topo.

Para a realização do ensaio foi utilizada uma caixa de plástico com tampa, em cujo interior foi colocado um tabuleiro sobre tijolos imersos em água (até à superfície dos tijolos aproximadamente), devidamente nivelado, com o intuito de criar condições de ambiente saturado. Na base do tabuleiro é colocada uma rede plástica e uma lâmina de água com altura não superior a 5 mm (*Figura 3.19 a*).

O ensaio consiste na colocação de um dos extremos do provete no tabuleiro contendo a lâmina de água, e ir registando as diferenças de massa que vão ocorrendo ao longo do tempo, em intervalos previamente definidos. Começa-se pela pesagem de um provete seguida da sua colocação no interior do tabuleiro, procedendo-se assim sucessivamente para os restantes provetes (*Figura 3.19 b e c*). A contagem do tempo de ensaio tem início assim que o primeiro provete é colocado em contacto com a água que se encontra no tabuleiro. Os intervalos para os quais realizou-se as pesagens foram aos 5, 10, 15, 30 minutos e, posteriormente, de hora a hora nas primeiras quatro horas desde o início do ensaio. Seguidamente foram pesados de 24 em 24 horas, até que a diferença de massas entre pesagens fosse inferior a 1%.

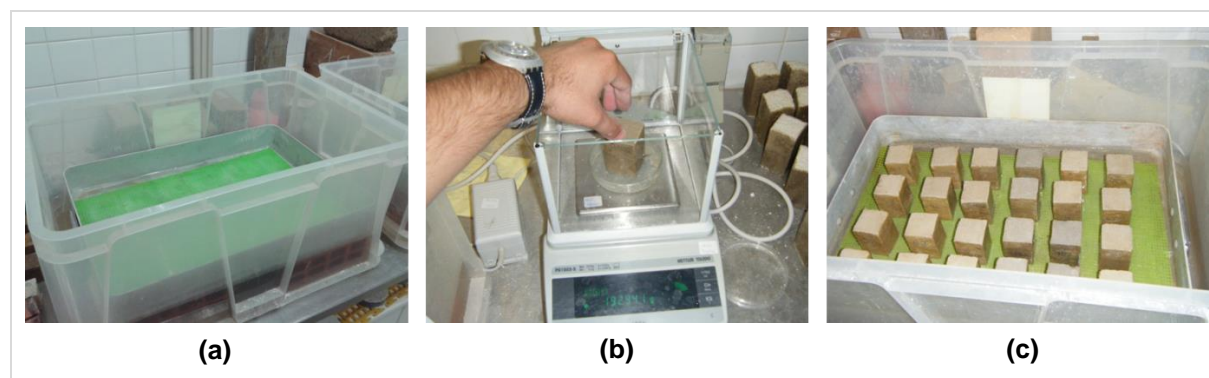


Figura 3.19 – Ensaio de absorção de água por capilaridade: tabuleiro no interior da caixa sobre dois tijolos imersos em água (a); pesagem dos provetes (b); colocação dos provetes no tabuleiro contendo uma lâmina de água (c)

Após o fim de cada pesagem foi colocada a tampa na caixa, de forma a garantir as mesmas condições de ambiente saturado no seu interior durante o decorrer do ensaio. Após o início do ensaio, as pesagens são efetuadas retirando-se o provete do tabuleiro, inclinando-o de modo a que o excesso de água caia, mas tendo o cuidado de não pingar os restantes provetes que se encontram dentro da caixa. Para as pesagens foi utilizada uma balança de precisão 0,001 g e foi tido o cuidado de garantir que a lâmina de água era mantida constante durante todo o ensaio. O respetivo ensaio decorreu na sala com condições de ambiente controladas ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $65 \pm 5\%$  HR).

Os resultados do ensaio são expressos segundo a curva de absorção de água por capilaridade, apresentando no eixo das abcissas a raiz quadrada do tempo (em minutos) e nas ordenadas a quantidade de água absorvida por unidade de área. Este último parâmetro é determinado através da equação 3.8:

$$Q = \frac{m_i - m_0}{A} \quad [\text{eq. 3.8}]$$

onde  $Q$  é a quantidade de água absorvida por unidade de área ( $\text{kg/m}^2$ ),  $m_i$  a massa do provete pesada ao fim do tempo  $i$  desde o início do ensaio (kg),  $m_0$  a massa do provete seco medida no início do ensaio (kg) e  $A$  a área do provete que está em contacto com a água ( $\text{m}^2$ ).

O valor de  $Q$  foi determinado individualmente para os três provetes representativos de cada tipo de argamassa, sendo considerado o valor médio dos três provetes para a elaboração da curva de absorção de água por capilaridade.

Com base nas diferenças de massas registadas ao longo do tempo, são ainda determinados dois parâmetros que caracterizam o comportamento das argamassas face à água. Um deles é o coeficiente de capilaridade (CC), que expressa a velocidade de absorção de água inicial, sendo determinado através do declive do troço reto da fase inicial da curva com base numa regressão linear, utilizando pelo menos cinco pontos sucessivamente alinhados. O outro é o valor assintótico (VA), que consiste no máximo de água absorvida por unidade de área da secção do provete que está em contacto com a água.

Na *Figura 3.20* são representadas as curvas de absorção de água por capilaridade de cada tipo de argamassa produzida, sendo os valores médios do CC e do VA expressos nas *Figuras 3.22* e *3.23*, respetivamente. Todas as pesagens efetuadas encontram-se registadas nos **Anexos** (*Quadro II.7 – Anexo II*), onde também são apresentados os valores individuais obtidos para cada provete do CC e do VA, bem como os respetivos valores médios e desvio-padrão associados (*Quadro II.8 – Anexo II*).

Através da observação da *Figura 3.20*, verifica-se que a adição de GO às argamassas produzidas não provoca alterações significativas no seu comportamento face à absorção de água por capilaridade. Devido à sobreposição das respetivas curvas, torna-se de difícil perceção a ocorrência de alguma alteração, sobretudo na visualização da tendência no início do ensaio. Posto isto, é apresentado na *Figura 3.21* apenas a fase inicial das curvas de absorção de água por capilaridade, correspondendo aproximadamente à primeira hora de ensaio. Daqui verifica-se que argamassas contendo 0,05% e 0,1% GO disperso, apresentam curvas ligeiramente abaixo da curva da argamassa de referência (R), indicando que inicialmente absorvem água mais lentamente. Por outro lado, argamassas com adição

igual ou superior a 0,5% GO disperso ou em pó, apresentam uma absorção de água inicial ligeiramente mais rápida que a argamassa R.

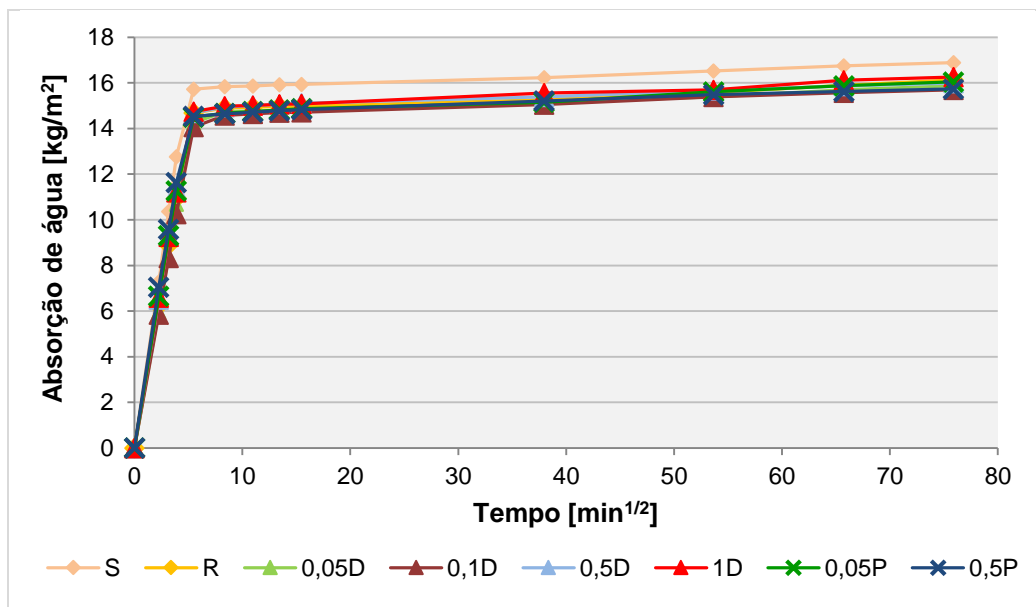


Figura 3.20 – Curvas de absorção de água por capilaridade aos 28 dias

É ainda possível verificar que nas argamassas sem qualquer adição de óxido de grafeno (S e R), quanto maior for a quantidade de água de amassadura considerada, mais rápida será a absorção de água inicial por parte da argamassa.

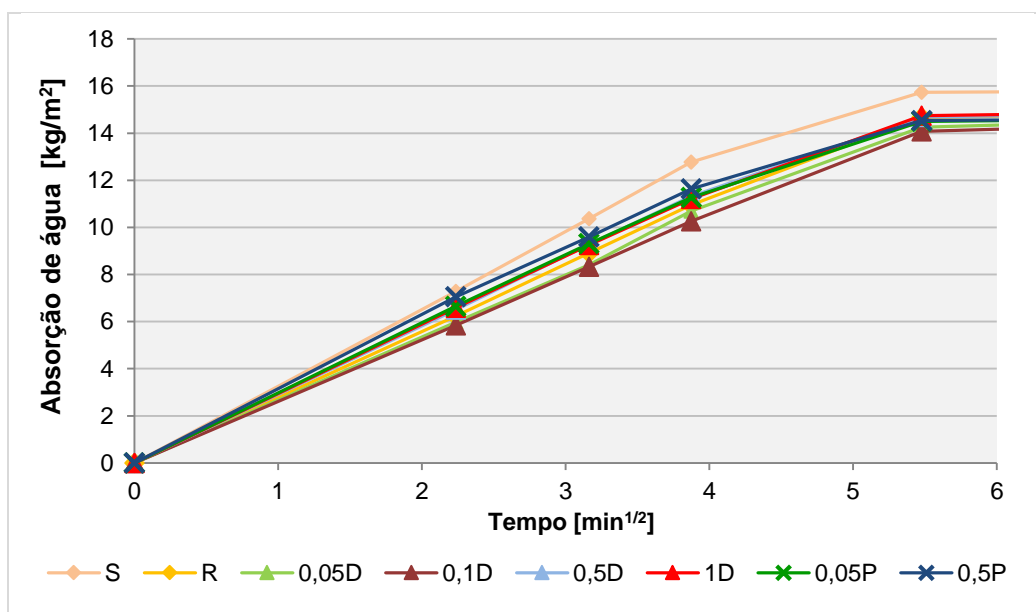


Figura 3.21 – Fase inicial das curvas de absorção de água por capilaridade aos 28 dias

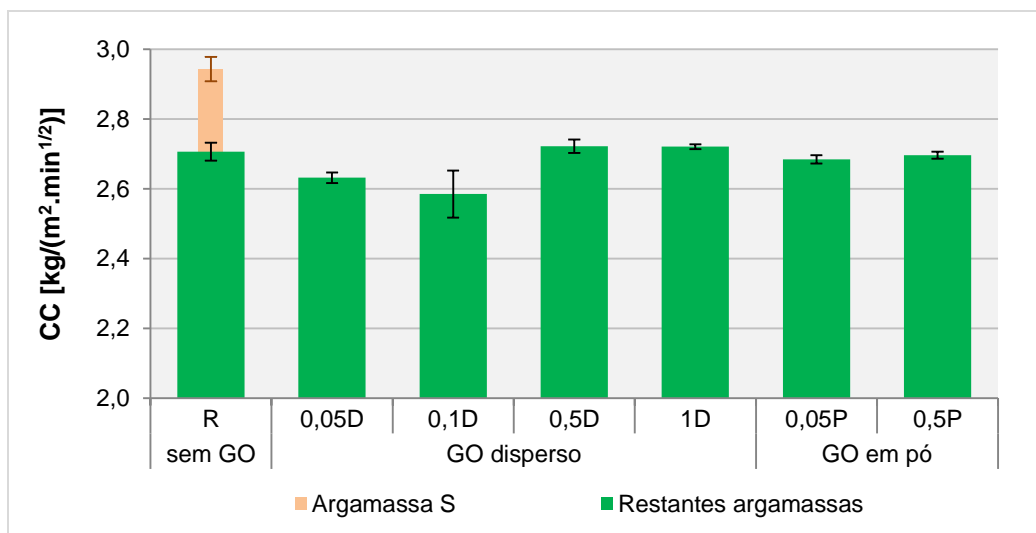


Figura 3.22 – Coeficiente de capilaridade aos 28 dias

Da *Figura 3.22* constata-se que a adição de óxido de grafeno não conduz a grandes alterações no coeficiente de capilaridade. Esta tendência já seria esperada, uma vez que na análise das curvas anteriores não se visualizaram grandes variações no declive do troço reto inicial. Verifica-se que adições de 0,05% e 0,1% GO disperso às argamassas produzidas conduz a uma ligeira redução do coeficiente de capilaridade e que para as restantes argamassas contendo GO o respetivo valor praticamente não é alterado, quando em comparação com a argamassa R. Relacionando as argamassas S e R, verifica-se que o CC diminui na argamassa com menos água de amassadura.

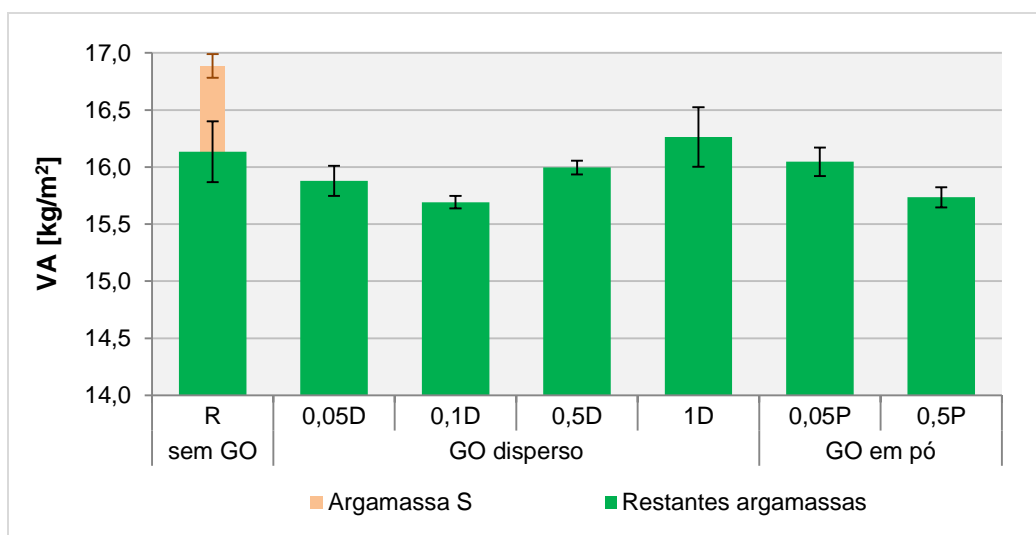


Figura 3.23 – Valor assintótico aos 28 dias

À semelhança dos resultados anteriores, com base na *Figura 3.23*, a adição de GO nas argamassas produzidas não traz diferenças significativas nos valores do VA. É verificada uma ligeira redução na quantidade de água absorvida pelas argamassas contendo adições até 0,5% GO disperso,

aumentando um pouco para a adição de 1% GO disperso. Para adições em pó, o VA tende a diminuir com o aumento das dosagens de GO. Comparando as argamassas sem adições de GO, verifica-se que a diminuição do volume de água de amassadura resulta num VA mais baixo.

### 3.5.6. Secagem

Após a finalização do ensaio de absorção de água por capilaridade, dá-se início ao ensaio de secagem. Este ensaio permite caracterizar o comportamento das argamassas face à água, neste caso em relação à evaporação da água nela contida, sendo executado com base na norma EN 16322:2013 [CEN, 2013b].

O ensaio consiste na medição da perda de massa ao longo do tempo dos provetes inicialmente saturados, realizado na sequência do ensaio de absorção de água capilar. Assim retirado o provete do tabuleiro do ensaio anterior, a respetiva secção que esteve em contacto com a água é envolvida com película aderente e mantida com um elástico (como mostra a *Figura 3.24 a*), impossibilitando a secagem também por essa face e para que ocorra um processo de secagem unidirecional apenas pela secção livre do topo. O conjunto é pesado e posteriormente colocado sobre uma bancada (*Figura 3.24 b e c* respetivamente), onde irá decorrer o processo de secagem, realizando-se sucessivamente todo este processo aos restantes provetes.

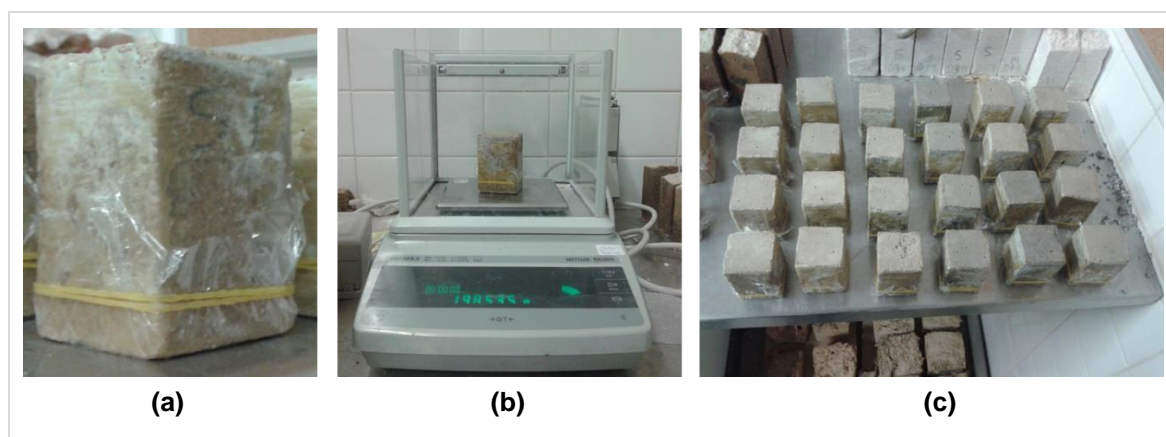


Figura 3.24 – Ensaio de secagem: colocação de película aderente na base do provete (a); pesagem dos provetes (b); colocação na bancada para que ocorra a secagem

Foram efetuadas pesagens a cada hora durante as primeiras 7 horas de ensaio e, posteriormente, uma vez por dia (aproximadamente de 24 em 24 horas). Considerou-se que o final do ensaio foi atingido quando a diferença de massas entre duas pesagens consecutivas fosse igual ou inferior 0,1%. O ensaio decorreu na sala com condições de ambiente controladas ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $65 \pm 5\%$  HR) e foi usada a balança de precisão 0,001 g para efetuar as pesagens.

Os resultados são expressos através da curva de secagem, em cujo eixo das abcissas se encontra o tempo (em horas) e nas ordenadas a quantidade de água presente no provete por unidade



de área. Em alternativa a curva de secagem pode ser expressa com a raiz quadrada do tempo em abcissas sendo a quantidade de água calculada através da *equação 3.9*:

$$M_i = \frac{m_i - m_f}{A} \quad [\text{eq. 3.9}]$$

em que  $M_i$  corresponde à quantidade de água presente no provete por unidade de área ( $\text{kg/m}^2$ ),  $m_i$  a massa do provete pesada ao fim do tempo  $i$  desde o início do ensaio (kg),  $m_f$  a massa do provete pesada no final do ensaio (kg) e  $A$  a área da secção por onde se dá a secagem ( $\text{m}^2$ ).

O valor de  $M_i$  foi determinado individualmente para os três provetes representativos de cada tipo de argamassa ao longo do ensaio, sendo considerado o valor médio dos três provetes para a elaboração da curva de secagem.

Com base na referida curva de secagem, foi ainda possível determinar a taxa de secagem (TS) e o índice de secagem (IS). A TS exprime a velocidade com que inicialmente se processa a secagem e o IS traduz a resistência a atingir-se a secagem completa, pelo que IS mais baixos refletem maior capacidade de secagem total. A TS da 1ª fase do processo de secagem corresponde ao declive do troço reto inicial da curva de secagem não logarítmica em função do tempo, determinada a partir de uma regressão linear usando pelo menos 5 pontos sucessivos e alinhados. A TS da 2ª fase corresponde ao declive do troço reto da curva de secagem em função da raiz quadrada do tempo. O IS corresponde a uma relação ponderada da área sob a referida curva e a área total, sendo determinado de acordo com a *equação 3.10*:

$$IS = \frac{\int_{t_i}^{t_f} M_i dt}{M_{\text{máx}} \times t_f} \quad [\text{eq. 3.10}]$$

sendo  $IS$  o índice de secagem (adimensional),  $M_i$  a quantidade de água presente no provete por unidade de área ( $\text{kg/m}^2$ ), determinada segundo a *equação 3.9*,  $M_{\text{máx}}$  a massa do provete saturado (kg), correspondendo à massa medida no início do ensaio,  $t_i$  o tempo  $i$  desde o início do ensaio e  $t_f$  o tempo final de ensaio.

As 1ª e 2ª fases das curvas de secagem obtidas de cada argamassa são apresentadas respetivamente nas *Figuras 3.25 e 3.26*. Os valores médios de ambas as TS e o IS são expressos respetivamente nas *Figuras 3.27 e 3.28*. Todas as pesagens realizadas ao longo do ensaio encontram-se registadas nos **Anexos** (*Quadro II.9 – Anexo II*), bem como os valores individuais apenas da TS correspondente à 2ª fase (mais significativo) e do IS obtidos para cada provete e a respetiva média e desvio-padrão associado (*Quadro II.10 – Anexo II*).

Com base no primeiro gráfico da *Figura 3.25*, referente às curvas da 1ª fase de secagem, constata-se que não existem muitas diferenças significativas entre a curva de secagem da argamassa de referência e as curvas de secagem de todas as argamassas produzidas com GO. Observando o segundo gráfico da *Figura 3.25*, para uma melhor perceção da fase inicial do processo de secagem, foram consideradas apenas as primeiras 24 horas de ensaio. Contudo, não são observadas diferenças claras na 1ª fase do processo de secagem.

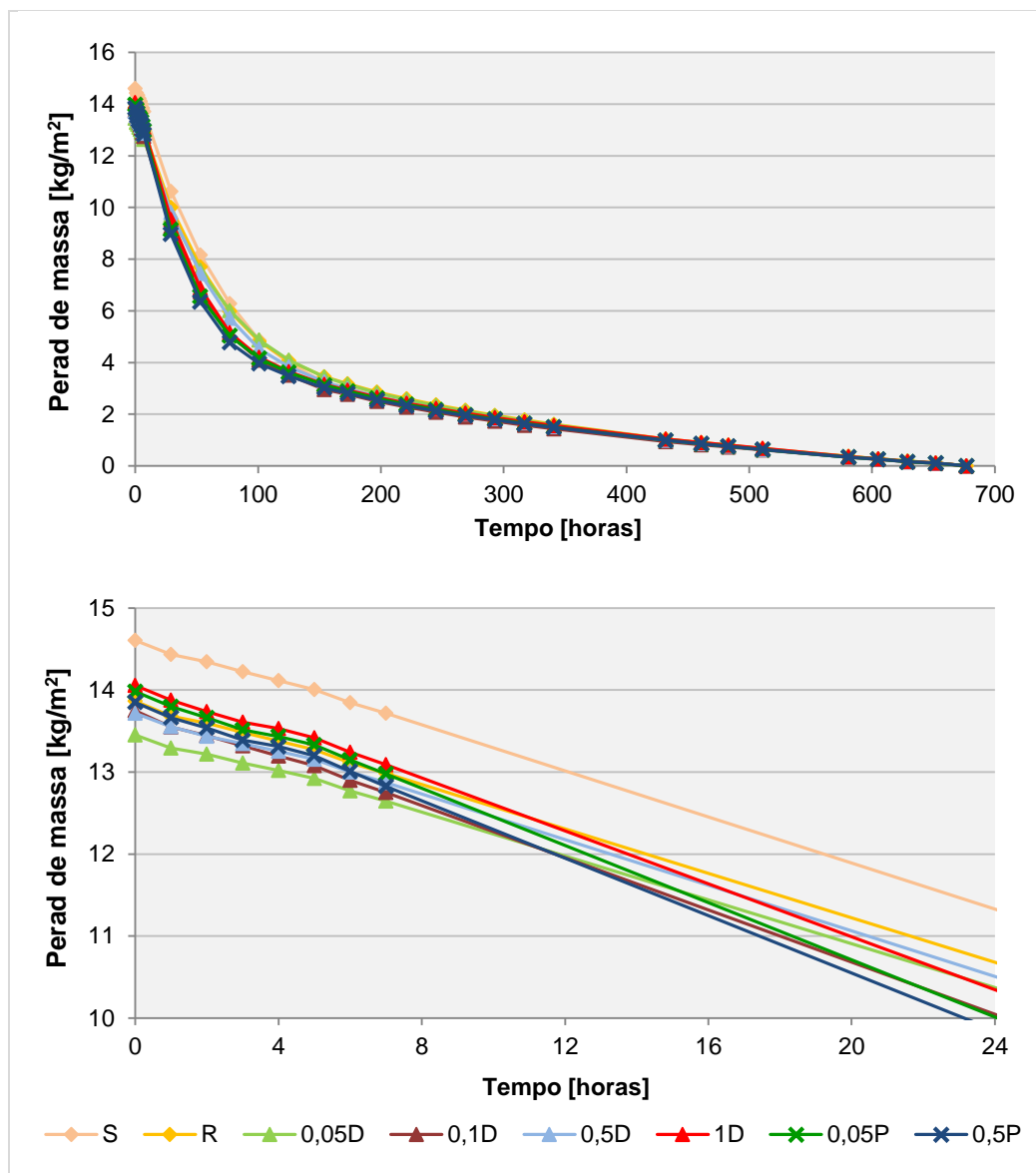


Figura 3.25 – Curvas de secagem aos 28 dias correspondentes à 1ª fase de secagem

Por outro lado, tanto no primeiro gráfico da *Figura 3.26* como no segundo, referente às curvas de secagem da 2ª fase apenas no intervalo onde se observa o segmento reto, são já verificadas algumas diferenças claras entre a argamassa de referência e as argamassas com adições de GO. Verifica-se que a adição de GO às argamassas provoca um ligeiro aumento na perda de água quando em comparação à argamassa de referência. O menor aumento ocorre na argamassa com adição de 0,05% de GO disperso, excluindo a 0,5D (pelas razões já referidas anteriormente na dissertação), dado a inclinação da curva ser semelhante à da curva de referência, indicando uma perda de água mais lenta comparativamente às restantes argamassas com outras dosagens de GO que por sua vez, tendo maior inclinação, aparentam ter maior facilidade de secagem.

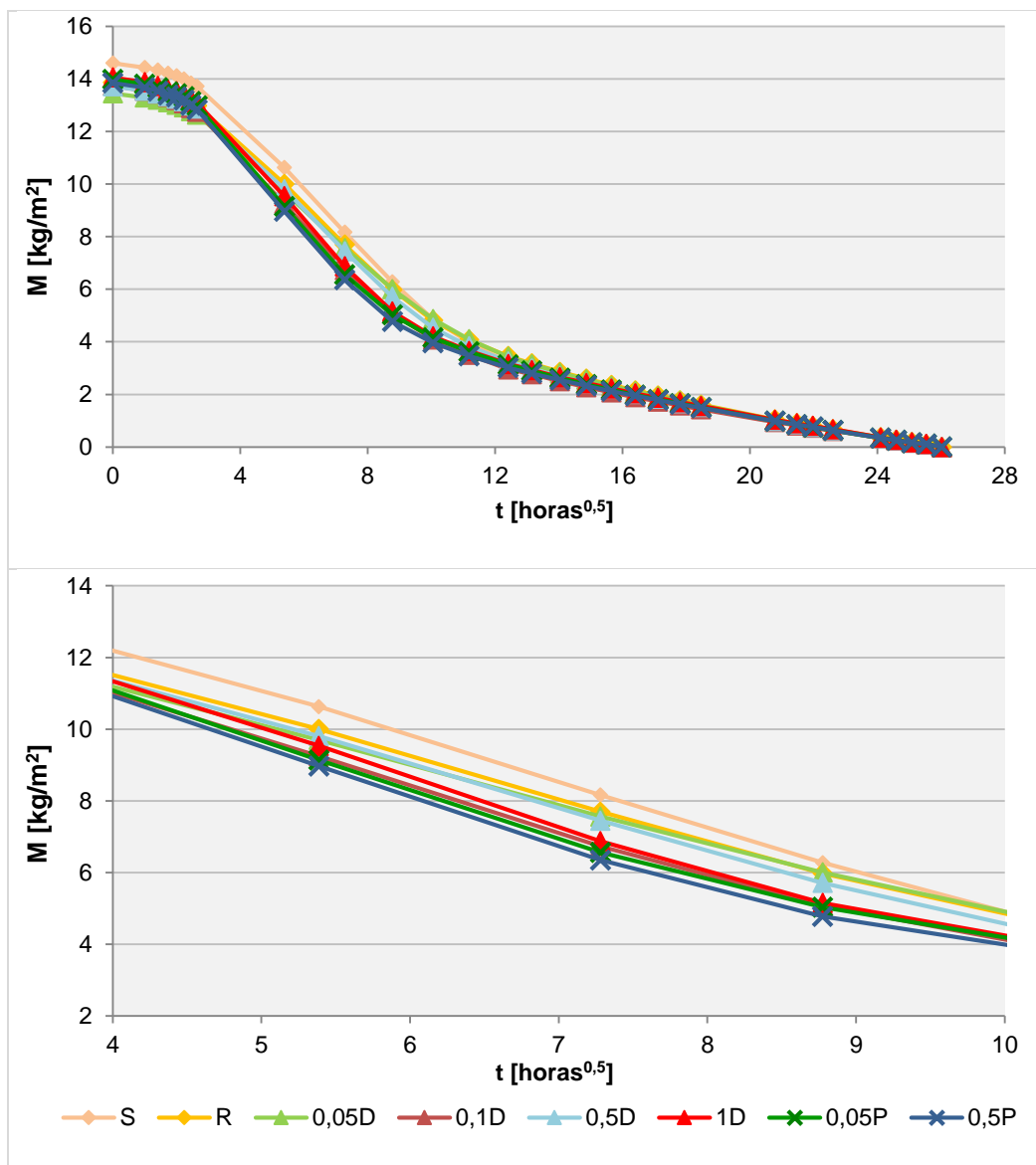


Figura 3.26 – Curvas de secagem aos 28 dias correspondentes à 2ª fase de secagem

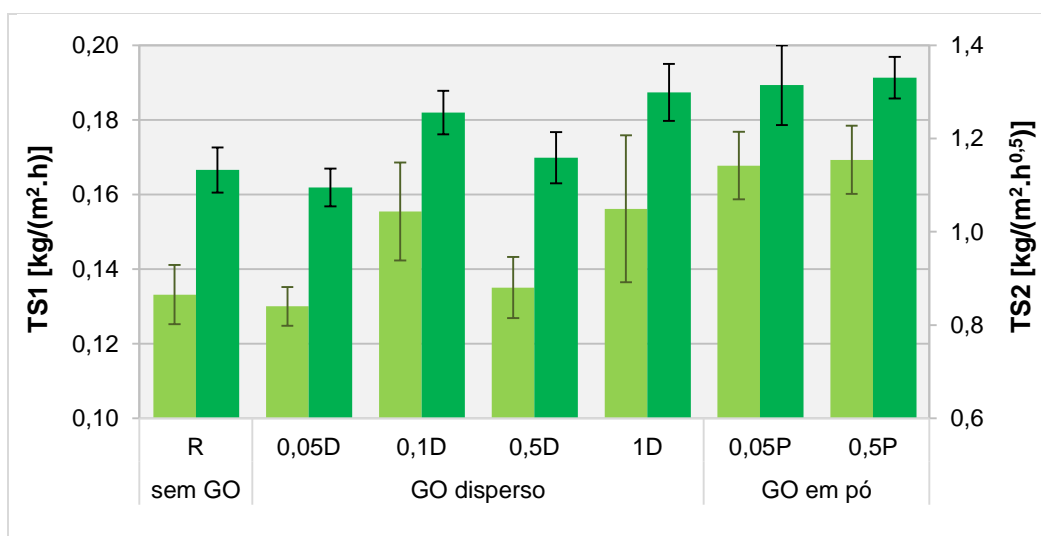


Figura 3.27 – Taxa de secagem aos 28 dias correspondente à 1ª e 2ª fase de secagem

Com base na *Figura 3.27*, verifica-se que com a adição de 0,05% GO disperso não ocorre muita variação em ambas as fases em relação à argamassa de referência. A argamassa contendo 0,5% de GO também apresenta uma TS semelhante à referência em ambas as fases, mas como esta não corresponde exatamente à dosagem expressa em percentagem, seria esperado um maior valor de TS. Para adições iguais ou superiores a 0,1% de GO disperso ou para adições em pó, observa-se tanto na 1ª como na 2ª fase de secagem que a tendência passa pelo aumento da TS. Fazendo a comparação entre os diferentes tipos de adições, verifica-se que as argamassas com adições em pó apresentam maiores aumentos na TS, indicando uma maior rapidez de secagem numa fase inicial.

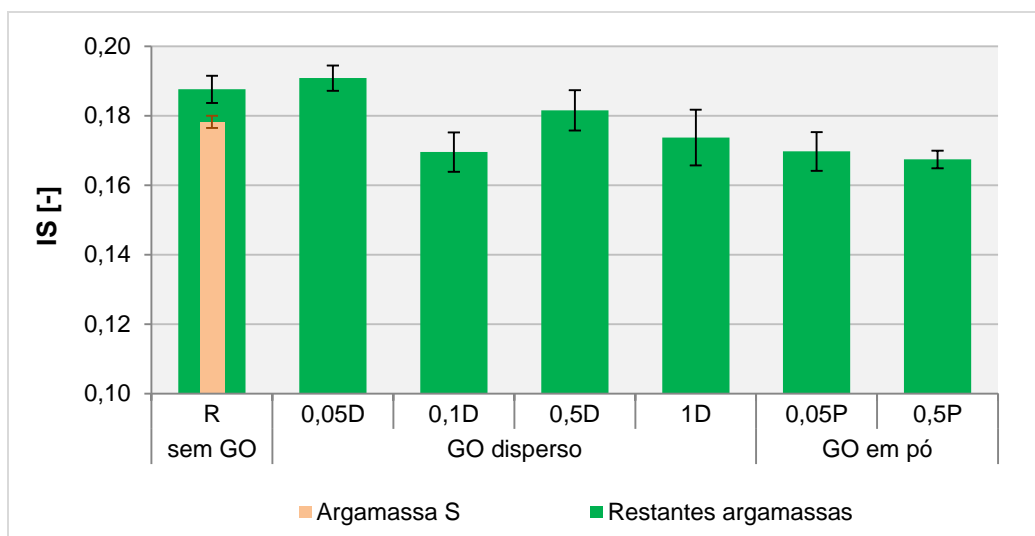


Figura 3.28 – Índice de secagem aos 28 dias

Quanto aos resultados do IS, analisando a *Figura 3.28*, verifica-se que na adição de 0,05% GO disperso, o valor do IS é semelhante ao da argamassa R. Já para adições iguais ou superiores a 0,1% GO disperso ou para adições em pó, ocorre uma ligeira redução no IS. Constata-se uma tendência inversa à TS nas argamassas contendo GO, ou seja, para adições iguais ou superiores a 0,1% GO disperso ou para adições em pó, ocorre uma redução do IS. O mesmo não acontece para as argamassas sem GO, onde a R apresenta um maior valor do IS, tal como para a TS.

### 3.5.7. Porosidade aberta

Do ensaio de determinação da resistência à compressão resultam três secções da metade do provete utilizado, sendo uma dessas partes usada para a realização do ensaio de porosidade aberta com base na norma NP EN 1936:2008 [IPQ, 2008]. Será utilizada a designação de *amostra* para as respetivas partes do provete a utilizar neste ensaio.

As respetivas amostras de cada provete são colocadas primeiramente na estufa a  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  durante cerca de 24 horas, até ser atingida uma massa constante. Após serem retiradas da estufa as superfícies das amostras são limpas, de modo a remover partículas soltas, sendo seguidamente pesadas ( $m_s$ ).

Posteriormente as amostras são colocadas no exsicador (*Figura 3.29 a*), ao qual é ligada uma bomba de vácuo durante 24 horas, por forma a remover todo o ar contido no interior do exsicador e das respectivas amostras. Findo este tempo é introduzida água, através da abertura da válvula localizada na parte superior do exsicador de forma lenta, até que todas as amostras fiquem completamente submersas. As amostras ficam então submersas e com a bomba de vácuo ainda em funcionamento, durante mais 24 horas. Posteriormente a bomba de vácuo é desligada e as duas entradas do exsicador abertas, estando ainda as amostras submersas, mas sujeitas à pressão ambiente durante mais 24 horas.

Seguidamente as amostras são retiradas do exsicador e são pesadas de dois modos diferentes: primeiramente por pesagem hidrostática ( $m_h$ ), que decorre com a amostra submersa em água através de um suporte que está ligado à parte de baixo da balança (*Figura 3.29 b*), e de seguida por pesagem saturada ( $m_s$ ), que consiste em retirar a amostra da água deixando escorrer o excesso, efetuando a pesagem na parte superior da mesma balança (*Figura 3.29 c*). Durante todo o ensaio foi utilizada uma balança de precisão 0,001 g.

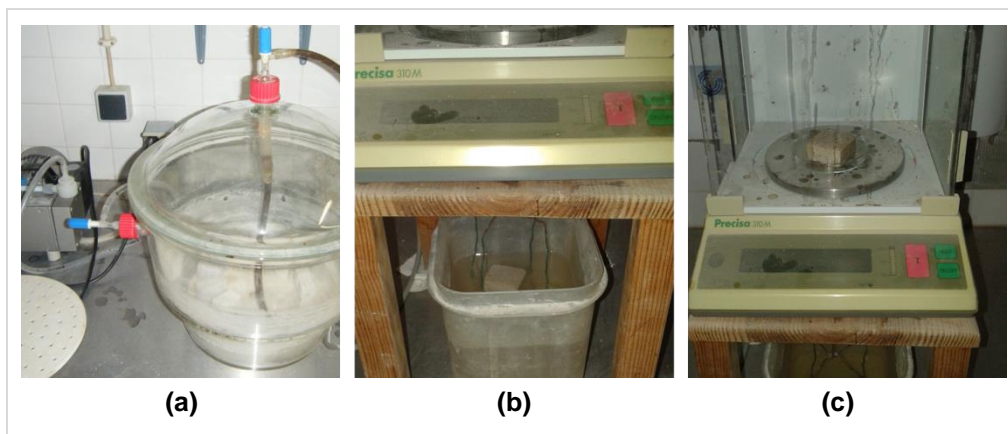


Figura 3.29 – Ensaio de porosidade aberta: colocação das amostras no exsicador (a); pesagem hidrostática (b); pesagem saturada (c)

Com base nas medições registadas, é possível calcular a porosidade aberta de cada argamassa através da *equação 3.11*:

$$p_{ab} = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \times 100 \quad [\text{eq. 3.11}]$$

onde  $p_{ab}$  corresponde à porosidade aberta (%),  $m_d$  a massa da amostra de provete seca (g),  $m_h$  a massa da amostra de provete imersa em água (g) e  $m_s$  a massa da amostra do provete saturada (g).

Outro parâmetro possível de calcular através das pesagens efetuadas é a massa volúmica aparente de cada argamassa produzida, determinada por método alternativo ao apresentado em 3.5.1. Neste caso a  $MV_{\text{aparente}}$  é dada pela relação entre a massa da amostra do provete seco e o seu volume aparente, através da *equação 3.12*:

$$MV_{\text{aparente}} = \frac{m_d}{m_s - m_h} \times \rho_{rh} \quad [\text{eq. 3.12}]$$

em que  $MV_{aparente}$  é a referida massa volúmica aparente ( $\text{kg/m}^3$ ),  $m_d$  a massa da amostra de provete seca (g),  $m_h$  a massa da amostra de provete imersa em água (g),  $m_s$  a massa da amostra do provete saturada (g) e  $\rho_{rh}$  a massa volúmica real da água, sendo considerado o valor de  $1000 \text{ kg/m}^3$ .

Os resultados da porosidade aberta e da massa volúmica aparente são apresentados respetivamente nas *Figuras 3.30 e 3.31*, sendo estes os valores médios calculados com base em cada uma das amostras, apresentando também o desvio-padrão associado a cada argamassa. As pesagens efetuadas e os resultados dos respetivos parâmetros de cada uma das amostras encontram-se presentes nos **Anexos** (*Quadro II.11 – Anexo II*).

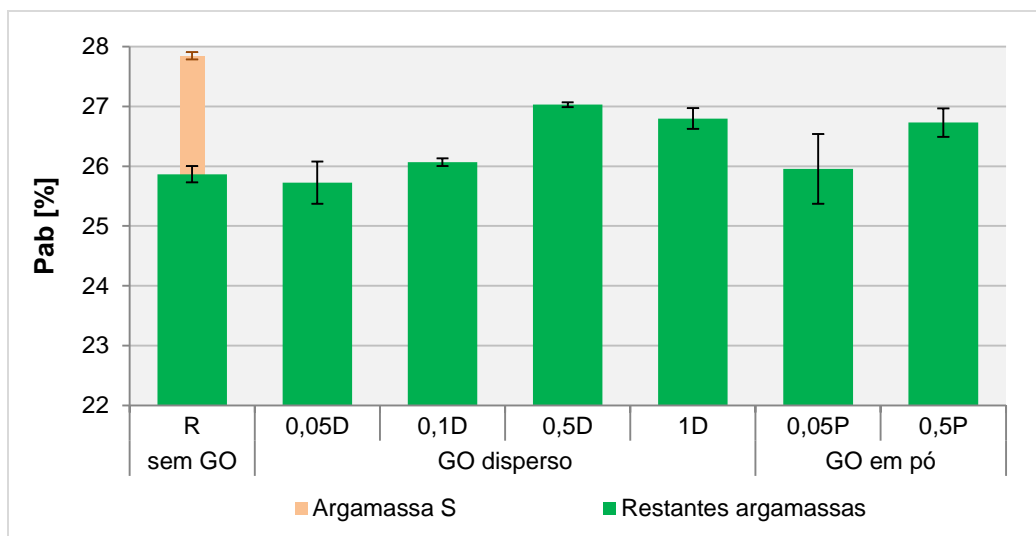


Figura 3.30 – Resultados da porosidade aberta aos 28 dias

Observando a *Figura 3.30*, referente aos resultados do ensaio de porosidade aberta, verifica-se que não ocorrem variações significativas na porosidade das argamassas contendo GO, quando comparadas com a argamassa R. No entanto, é observado um reduzido aumento à medida que são aumentadas as dosagens de GO, em dispersão ou em pó. Das argamassas sem adições de GO pode ser verificado que, com a redução da água de amassadura, tende a diminuir a  $P_{ab}$ .

No que toca à  $MV_{aparente}$ , observando a *Figura 3.31*, constata-se que não ocorrem variações significativas com a introdução do GO. A adição de GO disperso conduz a uma ligeira redução do referido parâmetro, comparando-se com a argamassa R. Nas adições em pó apenas é verificada uma ligeira redução na massa volúmica da argamassa com maior dosagem de GO. Nas argamassas sem GO, com a redução da água de amassadura, leva a uma  $MV_{aparente}$  superior.

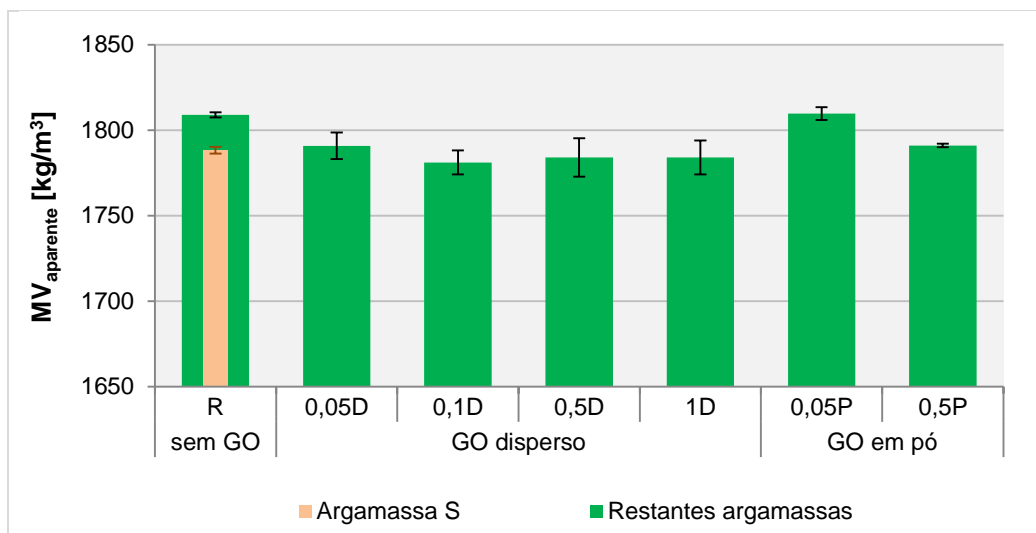


Figura 3.31 – Massa volúmica aparente determinada através do ensaio da porosidade aberta aos 28 dias

### 3.5.8. Porosimetria por intrusão de mercúrio

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) permite obter uma análise mais rigorosa da estrutura porosa das argamassas, nomeadamente a distribuição do tamanho dos poros e a avaliação da porosidade. O referido ensaio teve por base o procedimento de ensaio definido por RATO (2006). Foi realizado com recurso a um porosímetro de mercúrio Micromeritics AutoPore IV, constituído por duas entradas de baixa pressão e uma de alta pressão (*Figura 3.32 a*) e que tem um programa associado.

Após a realização do ensaio de porosidade aberta, as respetivas partes dos provetes originais foram previamente reduzidas a pequenas amostras de forma cilíndrica, sendo depois colocadas numa estufa ventilada a 40 °C até ser atingida massa constante. Foi apenas utilizada uma amostra de cada tipo de argamassa.

Inicialmente a amostra é pesada, sendo depois colocada no interior da cápsula do penetrómetro, pesando-se o conjunto penetrómetro+amostra (*Figura 3.32 b*). Posteriormente o penetrómetro é colocado numa das entradas de baixa pressão do equipamento, onde irá ocorrer uma redução de pressão até 100 µmHg. Seguidamente é introduzido o mercúrio e a pressão é aumentada por patamares até que o valor do volume detetado esteja estável, estando o equipamento a registar a respetiva intrusão de mercúrio nos poros da amostra. Depois a pressão é reduzida até à pressão atmosférica, retirando-se o penetrómetro e procedendo-se novamente à pesagem do conjunto (penetrómetro+amostra+mercúrio).

Finalizada a fase de baixa pressão, o conjunto é introduzido na entrada de alta pressão do equipamento, onde a pressão aumenta por incrementos pré-estabelecidos até atingir a pressão máxima do equipamento. Posto isto, a pressão é diminuída até ser atingida a pressão atmosférica. O programa associado ao equipamento vai registando a intrusão de mercúrio nos poros da argamassa em função

do incremento de pressão, registrando vários dados possíveis de analisar e calculando automaticamente alguns parâmetros, como a porosidade aberta e a massa volúmica aparente.

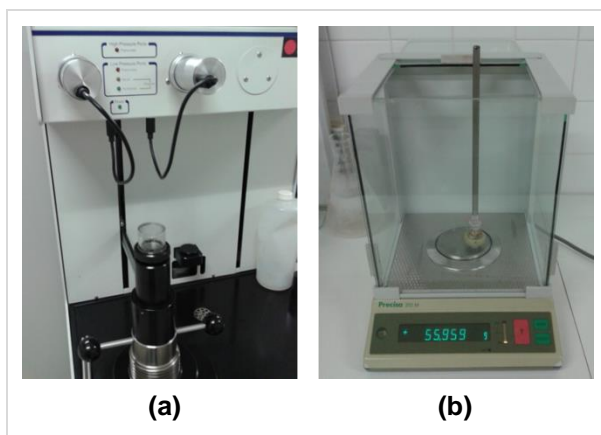


Figura 3.32 – Ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio: equipamento de ensaio (a); pesagem do conjunto penetrómetro+amostra (b)

Sendo considerado que o volume de mercúrio que é introduzido para preencher os poros acessíveis corresponde ao volume dos poros, é possível conhecer a distribuição do tamanho e o volume de poros predominante, através da representação da intrusão incremental de mercúrio em função do diâmetro dos poros. A referida distribuição para cada uma das argamassas são apresentadas nas figuras seguintes, sendo a *Figura 3.33* referente às argamassas sem qualquer adição de nanomaterial (S e R), a *Figura 3.34* às argamassas com adições de GO disperso (D) e a *Figura 3.35* referente às argamassas com adições em pó (P).

O programa associado ao equipamento utilizado no MIP determina ainda a porosidade aberta ( $P_{ab}$ ) e a massa volúmica aparente das argamassas ( $MV_{aparente}$ ). Contudo estes resultados não são aqui apresentados, uma vez que parecem ser menos fiáveis que os obtidos pelo método de vácuo e pesagem hidrostática. Também o facto de se ter realizado o ensaio apenas a uma amostra de cada argamassa torna os resultados pouco representativos. No entanto, posteriormente no capítulo 4, será realizado o paralelismo de ambos os parâmetros referidos obtidos por MIP com os métodos geométrico e hidrostático, estando os resultados registados nos **Anexos** (*Quadro II.12 – Anexo II*).

Observando primeiramente a *Figura 3.33*, na argamassa onde foi considerada uma quantidade de água de amassadura superior (S), verifica-se que possui um maior volume de poros com dimensões de cerca de 2  $\mu m$ , tendo também bastantes poros próximos de 5  $\mu m$  mas em menor quantidade. A argamassa de referência (R) apresenta poros com a mesma gama de valores da argamassa S, embora em menor volume para os de 2  $\mu m$ , e uma baixa quantidade de poros próximos de 10  $\mu m$ .

Na *Figura 3.34* é observada a influência da adição de óxido de grafeno disperso, onde se verifica que a estrutura porosa das argamassas não varia significativamente em relação à argamassa de referência. Porém, com o aumento das dosagens de GO ocorre um ligeiro aumento na quantidade de poros com diâmetros de 2  $\mu m$ . É ainda observada uma ligeira redução na quantidade dos poros



maiores: na 0,1D e na 0,5D entre 4 e 6  $\mu\text{m}$ ; na 1D à volta de 5  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Na argamassa 0,05D surge um ligeiro aumento no volume de poros não só de 2  $\mu\text{m}$  como à volta dos 5  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

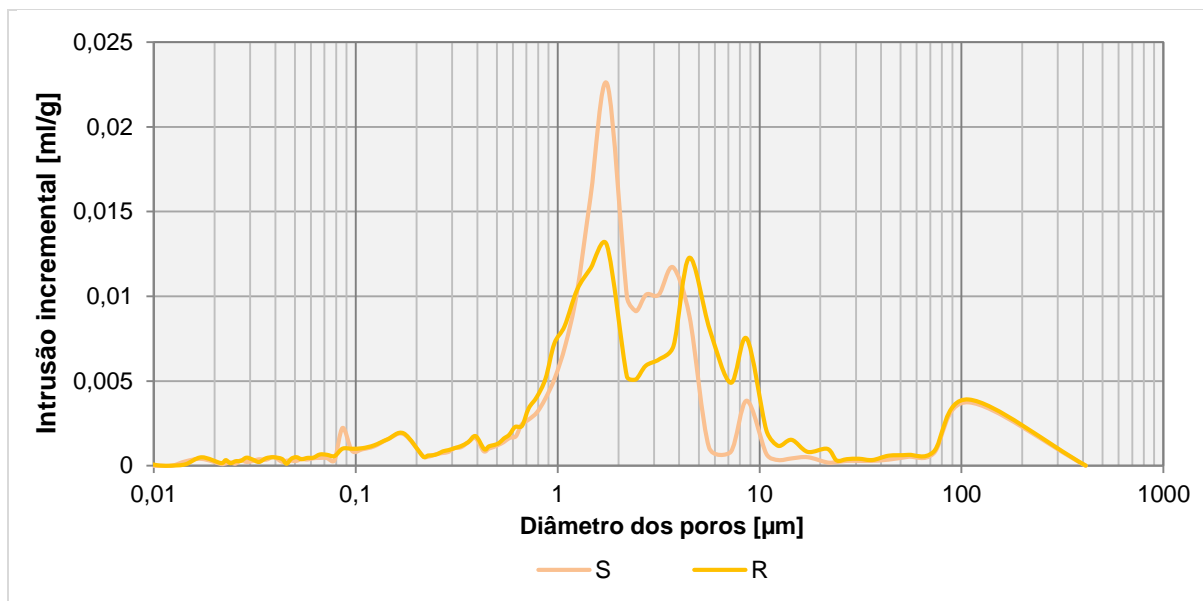


Figura 3.33 – Porosimetria por intrusão de mercúrio das argamassas sem óxido de grafeno

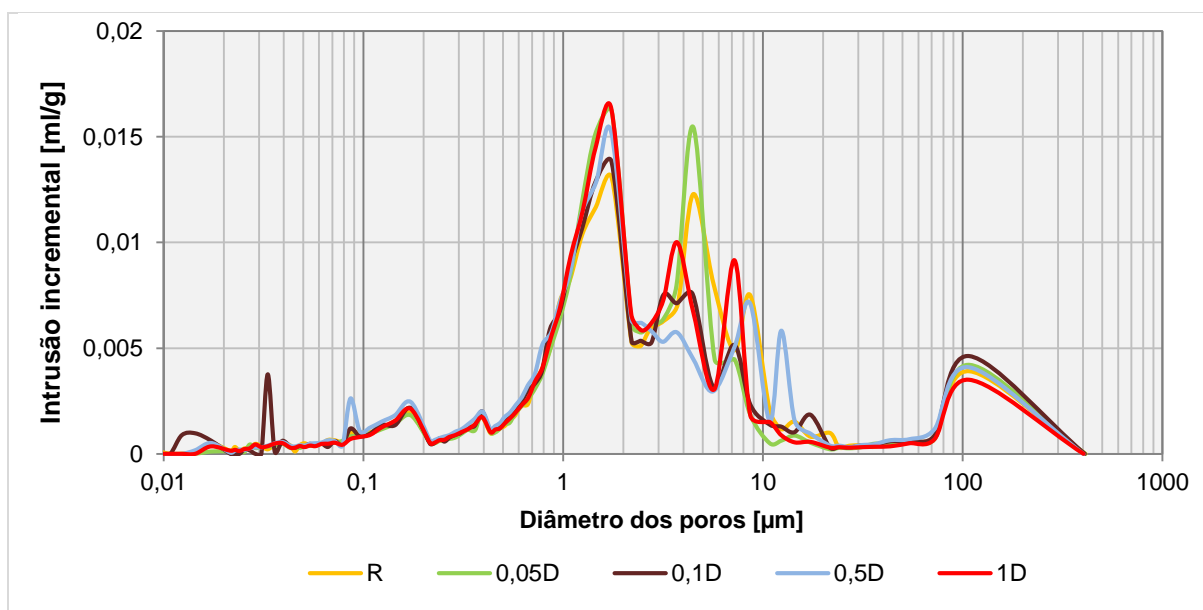


Figura 3.34 – Porosimetria por intrusão de mercúrio das argamassas de referência e com óxido de grafeno disperso

No que toca às adições de GO em pó, observando a *Figura 3.35*, não são observáveis também variações significativas em relação à R. No entanto, verifica-se que com o aumento das dosagens de GO resulta num ligeiro aumento da quantidade de poros com diâmetros de 2  $\mu\text{m}$ , quando em comparação com a R, à semelhança do que aconteceu com o GO disperso. Na argamassa 0,05P

ocorre ainda um aumento dos poros entre 7 e 8  $\mu\text{m}$  de diâmetro, mas em menor quantidade, enquanto na 0,5P ocorre uma ligeira redução dos poros de 5  $\mu\text{m}$ .

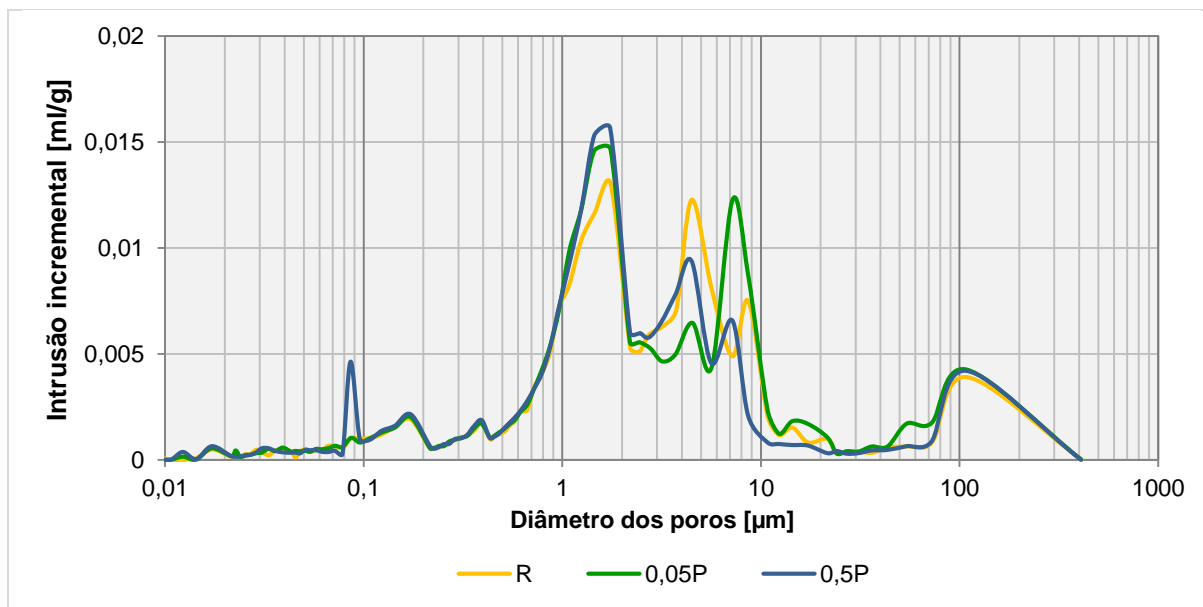


Figura 3.35 – Porosimetria por intrusão de mercúrio das argamassas de referência e com óxido de grafeno em pó

Embora as variações na estrutura porosa das argamassas com GO, disperso ou em pó, sejam pouco significativas quando em comparação com a referência, pode-se concluir que na generalidade conduz a um ligeiro aumento do volume de poros mais pequenos ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ) e à redução do volume de poros maiores (entre 4 e 6  $\mu\text{m}$ ).

### 3.5.9. Observação na lupa binocular

Foi realizada a observação das argamassas na lupa binocular com o intuito de identificar a existência de microfissuração devido à adição do óxido de grafeno, através da visualização da respetiva estrutura porosa. As amostras utilizadas foram as mesmas que foram utilizadas no ensaio de porosidade aberta.

Para a observação foi utilizada uma lupa binocular OLYMPUS SZH10, visível na *Figura 3.36*, onde foi colocada uma amostra do provete de cada argamassa permitindo assim a visualização da sua estrutura porosa através da ampliação possível pelo equipamento. Foram registadas as várias observações com recurso a uma câmara fotográfica de alta resolução, sendo esta colocada num dos binóculos do equipamento.

Na *Figura 3.37* são apresentadas apenas algumas das imagens registadas, sendo que nos **Anexos (Anexo III)** encontra-se o registo de uma imagem por cada tipo de argamassa produzida.



Figura 3.36 – Equipamento utilizado na observação da estrutura porosa das argamassas

As imagens registadas foram observações efetuadas no interior dos poros para ver se a microfissuração reduzia com o GO, razão pela qual foi difícil obter imagens com uma boa nitidez. Não foi registada nenhuma imagem da superfície da amostra, pois devido à sua irregularidade, não seria possível obter imagens nítidas. Salienta-se o facto de as observações efetuadas não terem sido rigorosas, uma vez que não se basearam em nenhuma norma e que as imagens registadas não se fazem acompanhar por uma escala (devido ao tempo limitado em que foi possível utilizar a câmara fotográfica).

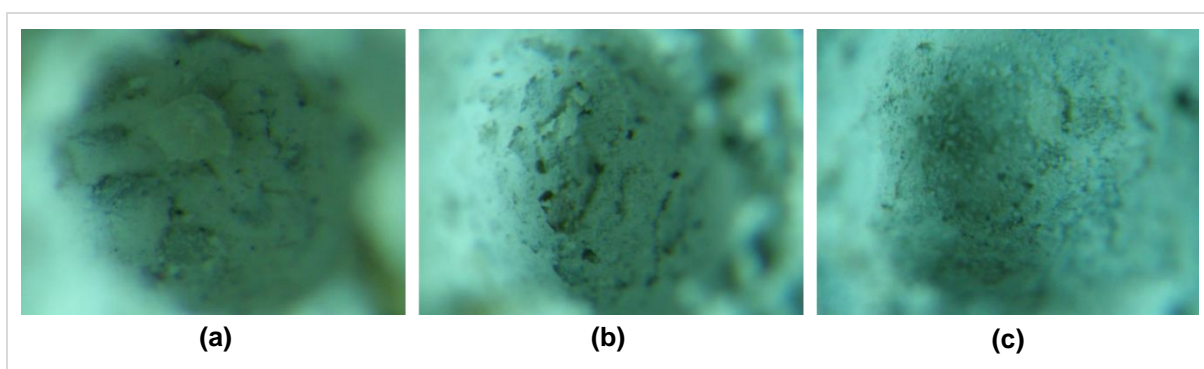


Figura 3.37 – Imagens do interior do poro das argamassas R (a), 0,05D (b) e 0,5P (c) com ampliação de 2x

Com base na observação de todas as imagens registadas, apenas foi possível observar que a microfissuração continua a ocorrer na cavidade dos poros, tanto em argamassas com GO disperso como adições em pó. Através deste método não foi possível perceber se a microfissuração reduzia com a adição de GO, não sendo por isso suficiente para caracterizar as argamassas em estudo. Interessa realçar que não deveriam ter sido utilizados os provetes resultantes do ensaio de compressão (embora se tenha tido o cuidado de apenas observar faces cortadas propositadamente e não a resultante do ensaio), uma vez que lhes pode ter provocado fissuração e as superfícies das amostras observadas deveriam ter sido tornadas planas previamente.

### 3.5.10. Condutibilidade térmica e calor específico

A caracterização térmica das argamassas produzidas passou pela medição de dois parâmetros. São eles a condutibilidade térmica, que permite avaliar a quantidade de calor que atravessa um determinado material, por unidade linear e de temperatura, e o calor específico, que traduz a facilidade de um material em sofrer variações de temperatura. Para a realização das medições dos respectivos parâmetros térmicos, foram utilizados os provetes cilíndricos, sendo este o primeiro ensaio a ser realizado com este tipo de provetes após finalizada a cura.

Os parâmetros em causa são diretamente obtidos através do equipamento ISOMET model 2014 que, através da colocação de uma sonda na superfície do provete (*Figura 3.38*), regista as transferências de calor ocorridas, expressando os valores pretendidos.

Para a realização das medições foram escolhidas as superfícies lisas dos provetes, sendo estes colocados sobre uma placa de poliestireno expandido moldado com o intuito de reduzir ao máximo as transferências de calor entre o provete e a bancada onde decorreram as medições. A sonda utilizada tinha a capacidade de registar medições num intervalo de 0,3 a 2 W/m.°C.



Figura 3.38 – Medição da condutibilidade térmica e calor específico

Os valores médios da condutibilidade térmica ( $\lambda$ ) de cada tipo de argamassa produzida, bem como o desvio-padrão associado, encontram-se representados na *Figura 3.39*. São apresentados na *Figura 3.40* os resultados do calor específico ( $c_p$ ), encontrando-se representados apenas os valores médios de alguns provetes, sendo em alguns casos o valor correspondente a uma medição, e o desvio-padrão quando obtidas pelo menos três medições. Todos os valores medidos de ambos os parâmetros se encontram registados nos **Anexos** (*Quadro II.13 – Anexo II*). Uma vez que o equipamento utilizado não foi capaz de registar o calor específico de todos os provetes, mesmo após várias tentativas, são apenas apresentados registos dos valores medidos, em que nalguns casos foi conseguida apenas uma medição, impossibilitando por isso o cálculo do desvio-padrão.

Da *Figura 3.39*, constata-se que a adição de GO nas argamassas não conduz a alterações significativas na condutibilidade térmica. Considerando o desvio-padrão, pode-se afirmar que, com o aumento das dosagens de GO disperso ou em pó, a tendência passa por uma redução ligeira do  $\lambda$ ,

quando em comparação com a argamassa de referência. Visualizando apenas as argamassas sem adição de GO, ao contrário do que seria esperado, verifica-se que a redução da água de amassadura conduziu a um decréscimo no valor de  $\lambda$ .

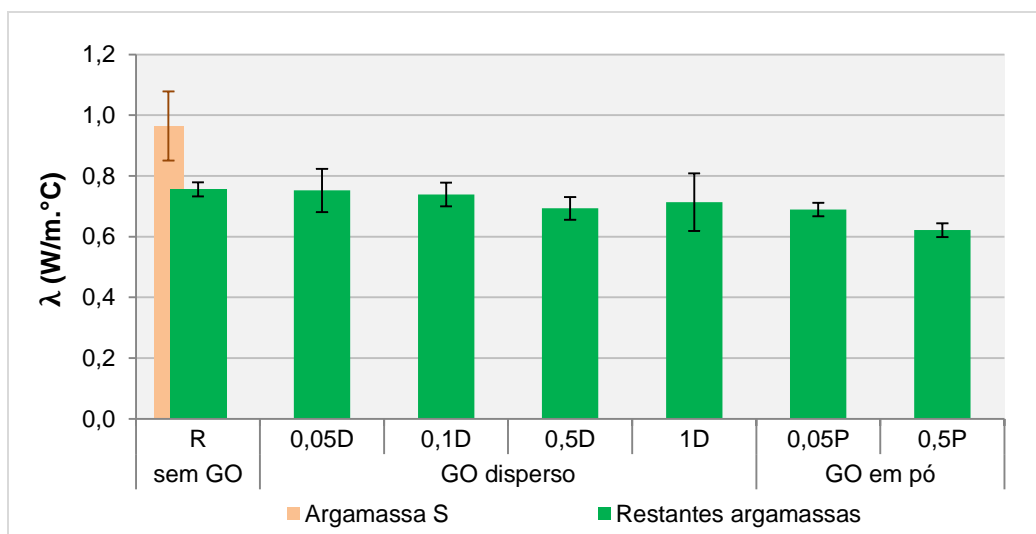


Figura 3.39 – Condutibilidade térmica aos 28 dias

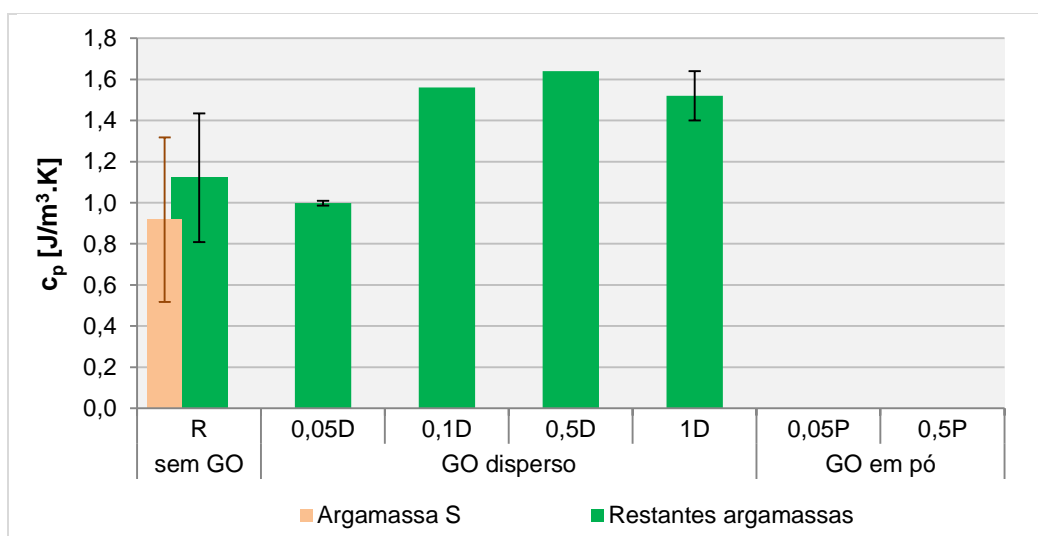


Figura 3.40 – Calor específico aos 28 dias

Com base na *Figura 3.40*, apenas pode ser feita uma análise da influência do GO quando adicionado sob a forma de dispersão, não sendo possível com a adição em pó uma vez que o equipamento utilizado não conseguiu efetuar as medições. Analisando a referida figura, verifica-se que a adição de GO disperso em quantidades iguais ou superiores a 0,1% conduz a um aumento do  $c_p$ . Por outro lado, na menor dosagem considerada (0,05D) ocorre uma ligeira redução. Nas argamassas sem GO verifica-se que a redução da água de amassadura resulta num maior valor de  $c_p$ . Salienta-se o

facto de esta análise não ser suficiente para caracterizar o calor específico das argamassas, por não apresentar medições suficientes.

### 3.5.11. Dureza superficial por durómetro

O ensaio do durómetro permite avaliar a dureza superficial (DS) das argamassas, sendo utilizados os provetes cilíndricos.

Este ensaio foi realizado com recurso a um durómetro Shore A, indicado para superfícies mais deformáveis. No entanto equipamento semelhante tem sido utilizado correntemente em estudos realizados no LNEC para caracterização complementar de argamassas essencialmente aplicadas *in situ* [MALANHO & VEIGA, 2010]. O referido equipamento é posicionado verticalmente na superfície do provete e, quando pressionado, indica a resistência à penetração do pino localizado na sua extremidade inferior, numa escala de 0 a 100 (*Figura 3.41*).

Foi escolhida a face lisa do provete que, antes de se dar início às medições, foi previamente limpa por forma a remover partículas soltas. Em cada provete foram feitas cinco medições em pontos diferentes.



Figura 3.41 – Ensaio do durómetro

O tratamento de resultados passa pela realização da média dos valores das durezas superficiais medidas e pelo cálculo dos desvios padrão associados, encontrando-se estes valores consultáveis nos **Anexos** (*Quadro II.14 – Anexo II*). Na *Figura 3.42* são representados apenas os valores de cada tipo de argamassa e o respetivo desvio-padrão.

De acordo com a *Figura 3.42*, as argamassas apresentam uma dureza superficial num intervalo entre 80 e 90, numa escala de 0 a 100, considerando-se que são superfícies duras. É visualizado que a adição de GO, disperso ou em pó, não provoca alterações significativas na dureza das argamassas. No entanto, considerando o desvio-padrão, verifica-se uma ligeira redução na dureza das argamassas 0,05D e 0,1D.

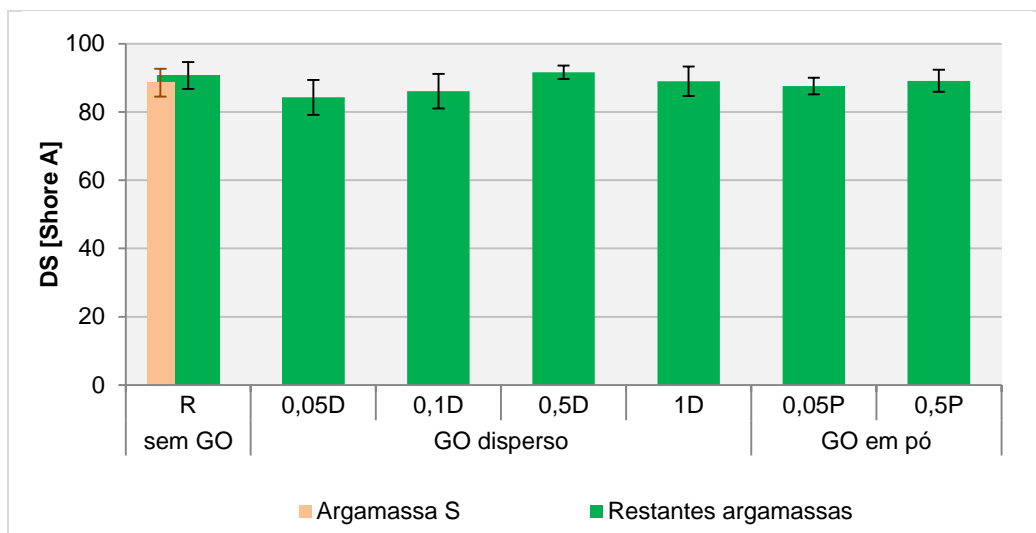


Figura 3.42 – Dureza superficial por durómetro

### 3.5.12. Permeabilidade ao vapor de água

Após a caracterização térmica das argamassas e da sua dureza superficial, dá-se início ao ensaio de permeabilidade ao vapor de água utilizando os provetes cilíndricos, com base na norma EN 15803:2009 [CEN, 2009b].

Antes de se dar início ao ensaio foram medidas as espessuras dos provetes cilíndricos em quatro pontos distintos com recurso a uma craveira digital.

Foi utilizado o método da cápsula húmida para a determinação da permeabilidade ao vapor de água das argamassas em estudo. Começou-se pela preparação das cápsulas, com a colocação de algodão hidrófilo no seu interior e introdução de água até cerca de 1 cm de altura (*Figura 3.43 a*), servindo o algodão para evitar salpicos aquando o manuseamento das cápsulas. Coloca-se o provete centrado na cápsula, selando a junta entre o molde e o respetivo provete com silicone (*Figura 3.43 b*), de modo que seja garantido no seu interior um ambiente húmido. Posteriormente é colocada uma anilha de plástico sobre o provete, com área de abertura conhecida, correspondendo à área de ensaio por onde se irá dar a evaporação da água, selando a junta exterior com silicone (*Figura 3.43 c*). Por fim o conjunto é pesado (*Figura 3.43 d*) e colocado numa câmara controlada à temperatura de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 3$  HR, sendo efetuadas pesagens a cada 24 horas até que seja alcançada uma perda de água aproximadamente constante.

A permeabilidade ao vapor de água é então determinada pela *equação 3.13*:

$$\delta_p = W_p \times e \quad [\text{eq. 3.13}]$$

em que  $\delta_p$  corresponde à permeabilidade ao vapor de água ( $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ),  $W_p$  a permeância ( $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ) e  $e$  a espessura do provete (m).

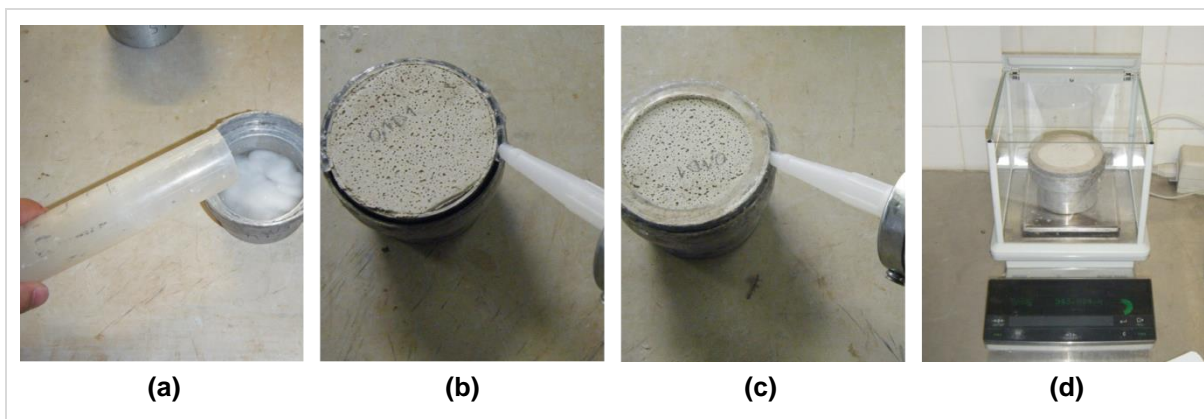


Figura 3.43 – Ensaio de permeabilidade ao vapor de água: introdução de água na cápsula (a); selagem da junta entre o molde e a cápsula (b); selagem da anilha (c); pesagem do conjunto (d)

Por sua vez a permeância é calculada pela equação 3.14:

$$W_p = \frac{G}{A \times \Delta p_v} \quad [\text{eq. 3.14}]$$

em que  $W_p$  corresponde à permeância de vapor de água ( $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ),  $G$  o fluxo de vapor de água ( $\text{kg}/\text{s}$ ),  $A$  a área de ensaio do provete ( $\text{m}^2$ ) e  $\Delta p_v$  a diferença de pressão de vapor de água entre os dois lados do provete (Pa).

O parâmetro  $G$  é dado pelo declive da secção linear da curva representada pela diferença de massa ( $\Delta m_i$ ) em relação ao tempo ( $t$ ), através de uma regressão linear usando pelo menos cinco pontos alinhados sucessivamente.

A diferença de pressão  $\Delta p_v$  foi determinada com base nas temperaturas e humidades relativas no interior da cápsula e da câmara controlada, sendo considerado que no interior da cápsula se tem 100% de HR e temperatura igual à da câmara (temperatura e HR conhecidas). Assim, de acordo com HENRIQUES (2011), a pressão parcial num ambiente a uma dada temperatura pode ser determinada com base na equação 3.15:

$$p_v = \frac{HR}{100} \times p_{v,sat} \quad [\text{eq. 3.15}]$$

onde  $p_v$  é a pressão num determinado ambiente (Pa),  $HR$  a humidade relativa (%) e  $p_{v,sat}$  a pressão de saturação (Pa), sendo estes valores tabelados.

Outro parâmetro possível de determinar é a espessura da camada de ar de difusão equivalente ( $S_d$ ), calculada pelo coeficiente entre a espessura do provete e o fator de resistência à difusão, sendo o referido fator dado pela equação 3.16:

$$\mu = \frac{\bar{\delta}_a}{\bar{\delta}_p} \quad [\text{eq. 3.16}]$$

onde  $\mu$  é o fator de resistência à difusão (-),  $\bar{\delta}_p$  a permeabilidade ao vapor de água ( $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ) e  $\bar{\delta}_a$  a permeabilidade ao vapor de água do ar ( $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ), sendo considerado o valor de  $1,9 \times 10^{-10} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ .



Os valores médios e desvio-padrão associado de cada uma das argamassas referentes à permeabilidade ao vapor de água e à espessura da camada de ar de difusão equivalente encontram-se representados na *Figura 3.44*, estando todas as pesagens efetuadas e respetivos cálculos nos **Anexos** (*Quadros II.15 e II.16 respetivamente – Anexo II*). Ambos os parâmetros descrevem a tendência do comportamento das argamassas, pelo que apenas será considerado os resultados da permeabilidade ao vapor de água ( $\delta_p$ ). Salienta-se o facto de os valores da espessura da camada de ar de difusão equivalente expostos no gráfico serem apresentados por centímetro de revestimento que, tendo os provetes aproximadamente 2 cm de espessura, corresponde a metade do obtido nos cálculos efetuados.

Com base na *Figura 3.44*, verifica-se que com a adição de dosagens baixas de óxido de grafeno disperso (0,05% e 0,1%), conduz a um ligeiro aumento da  $\delta_p$  comparando-se com a argamassa R, sendo observado um maior aumento na 0,05D. Já nas argamassas 1D ou com adições em pó, a  $\delta_p$  não sofre praticamente variações. Quanto à argamassa 0,5D não é possível retirar conclusões, uma vez que contém uma quantidade menor de GO, devido à razão referida anteriormente no ponto 3.4.2.

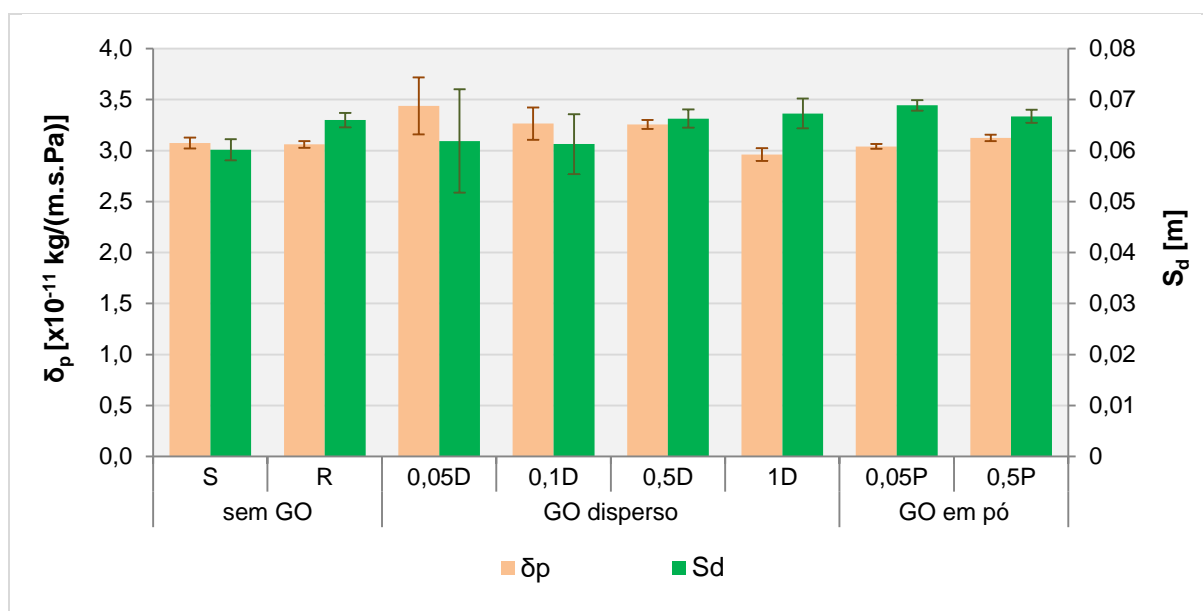


Figura 3.44 – Permeabilidade ao vapor de água e espessura da camada de ar de difusão equivalente

### 3.5.13. Absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten)

O ensaio de absorção de água sob baixa pressão também permite caracterizar o comportamento das argamassas face à água, permitindo simular o comportamento das argamassas quando expostas à ação da chuva, sendo normalmente utilizado *in-situ*. Contudo, este ensaio não descreve de uma forma rigorosa o comportamento de absorção de água como o ensaio de capilaridade, uma vez que tem presente a ação cumulativa de absorção de água mais a ação da gravidade. O ensaio foi realizado através dos tubos de Karsten com base na norma EN 16302:2013 [CEN, 2013a].

Após a realização do ensaio de permeabilidade ao vapor de água, os provetes foram colocados na estufa a  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  até ser atingida massa constante.

Para a realização do ensaio foram utilizados tubos para superfícies horizontais, graduados de 0 a 4 ml (*Figura 3.45 a*). Foi considerada a superfície lisa dos provetes cilíndricos, sendo previamente limpa por forma a remover partículas soltas. Começou-se por fixar um tubo à superfície do provete cilíndrico com recurso a plasticina estanque, comprimindo com alguma força, de modo a que não haja nenhuma fuga de água pela sua base, tendo-se o cuidado de não obstruir a área interior do tubo correspondente à área de ensaio.

Começou-se o ensaio com a colocação de água no tubo até à marca 0 ml da respetiva escala (*Figura 3.45 b*) e, assim que atinge o zero, começa-se a cronometrar o tempo. São efetuadas leituras sucessivas do volume de água que o provete absorveu, a cada minuto nos primeiros 5 minutos e posteriormente a cada 5 minutos até perfazer um total de 60 minutos. Sempre que o líquido atingiu a marca de 4 ml, introduziu-se mais até atingir novamente a marca 0 ml, contabilizando posteriormente nos cálculos efetuados.

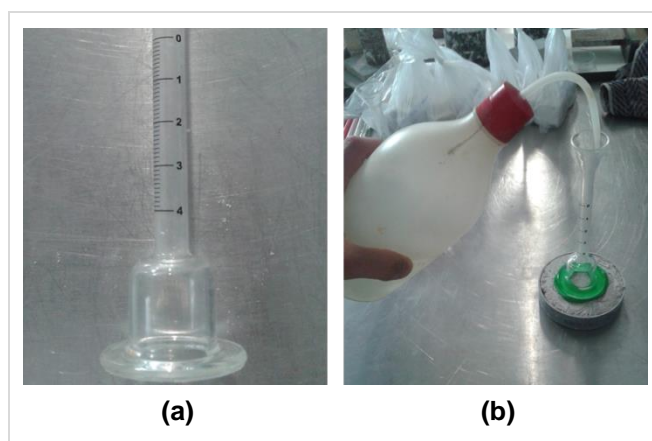


Figura 3.45 – Ensaio de absorção de água sob baixa pressão por tubos de Karsten: tubo para superfícies horizontais (a); introdução de água no tubo previamente colado ao provete (b)

Quando se deu início ao ensaio, após a introdução da água no tubo, ocorreram algumas fugas através da plasticina aplicada. Embora não seja visível na *Figura 3.45 (b)*, foram colocadas duas tiras de plástico sob o provete, evitando o contacto direto da face inferior do provete com a superfície da bancada. Esta medida foi tomada com o intuito de reduzir eventuais transferências de água entre o provete e a superfície onde decorreu o ensaio, por forma a não influenciar significativamente os resultados obtidos.

Através das leituras registadas é possível representar num gráfico o volume de água absorvida pelas argamassas em função do tempo. O volume de água absorvida é determinado em função da área de ensaio por onde ocorre a absorção, sendo determinado pela *equação 3.17*:

$$W_i = \frac{Q_i}{A} \quad [\text{eq. 3.17}]$$

em que  $W_i$  corresponde à quantidade de água absorvida pela área de ensaio ( $\text{ml}/\text{cm}^2$ ),  $Q_i$  é a quantidade de água absorvida no instante  $i$  desde o início do ensaio (ml) e  $A$  a área de ensaio correspondendo à área de abertura da base do tubo ( $\text{cm}^2$ ), sendo o diâmetro da abertura de 2,4 cm.

Com base na equação 3.17, é ainda possível obter a quantidade de água total absorvida por unidade de área através da  $Q_i$  medida no final do ensaio para cada uma das argamassas.

Na Figura 3.46 são representadas as curvas da quantidade de água absorvida por unidade de superfície durante 60 minutos para todas as argamassas em estudo. Na Figura 3.47 apresentam-se os valores médios e respetivo desvio-padrão referentes à quantidade total de água absorvida no tempo de ensaio definido. Nos **Anexos** (Quadro II.17 – Anexo II) encontram-se todas as leituras registadas nos tempos definidos e também os cálculos efetuados da quantidade máxima de água absorvida (Quadro II.18 – Anexo II).

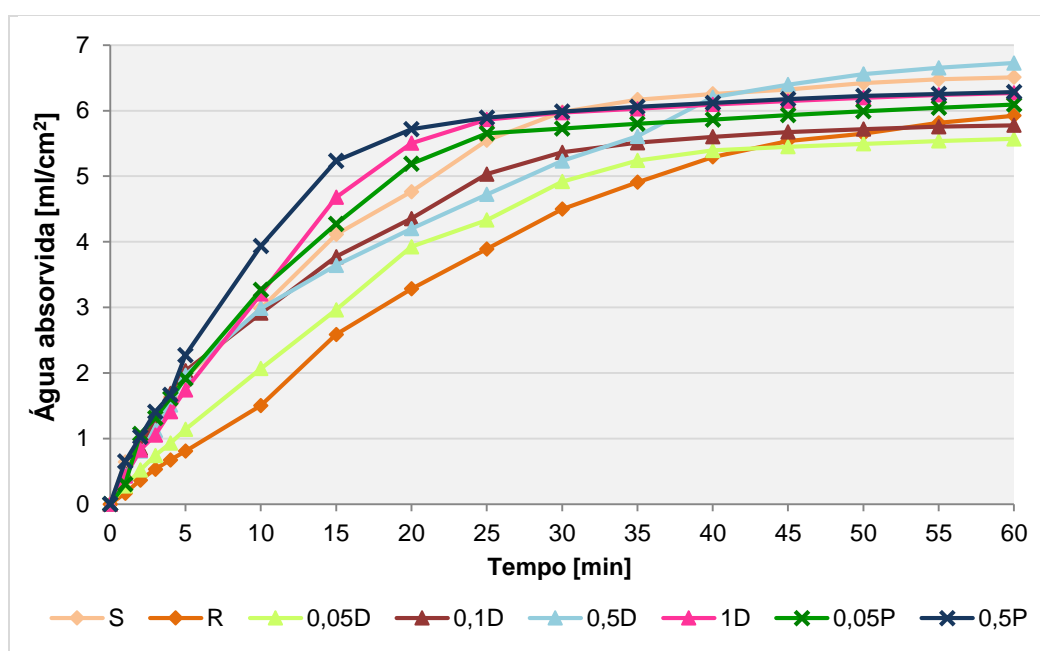


Figura 3.46 – Curva de absorção de água pelo método dos tubos de Karsten

Por observação da Figura 3.46, verifica-se que na fase inicial da curva todas as argamassas com adição de óxido de grafeno têm uma absorção de água mais rápida quando em comparação com a R. No entanto, as argamassas 0,05D e a 0,1D são as que acabam por absorver menos água de todas as argamassas incorporando GO. Analisando apenas as argamassas com GO disperso, constata-se que estas absorvem água mais rapidamente no início e em maior quantidade que a R, embora nas dosagens até 0,1% conduzam a melhorias pouco significativas na quantidade máxima de água absorvida. As argamassas com GO em pó, têm também uma absorção inicial mais rápida mantendo a tendência de absorver mais água que a argamassa de referência.

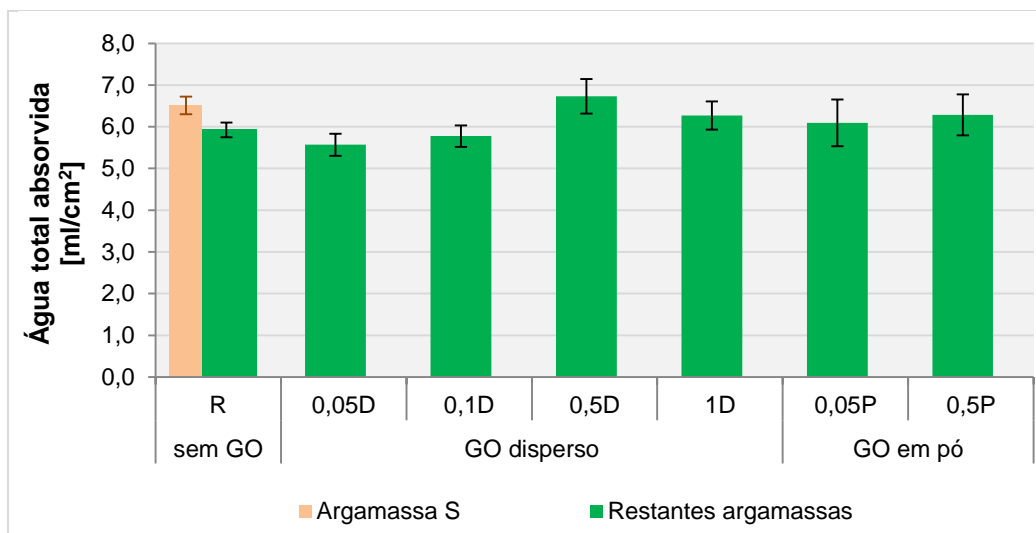


Figura 3.47 – Água total absorvida durante 60 minutos pelos tubos de Karsten

Conclusões semelhantes às retiradas da quantidade máxima de água absorvida pelas argamassas podem ser visualizadas na *Figura 3.47*. Confirma-se que as argamassas com menores dosagens de GO disperso acabam por absorver menos água que a argamassa R, sendo a 0,05D a que absorve menos. Por outro lado, as argamassas com dosagens mais altas de GO disperso e com GO em pó absorvem quantidades semelhantes ou superiores quando em comparação com a argamassa de referência.

#### 3.5.14. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para perceber se havia ligação entre o GO e os produtos de hidratação do ligante utilizado, através da análise da composição orgânica das argamassas. Este ensaio foi realizado num dos laboratórios do CENIMAT, associado ao DCM (FCT/UNL).

Para a obtenção dos espectros de FTIR das argamassas em estudo foi utilizado o equipamento *Thermo-Nicolet 6700 Spectrophotometer* operando com a resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  em modo ATR (Reflexão Total Atenuada), visível na *Figura 3.48 a*. Todas as medições foram registadas na faixa média de infravermelho ( $500 - 5000\text{ cm}^{-1}$ ).

Antes da realização do ensaio foi necessário preparar amostras em forma de pó. Para tal, os provetes foram partidos e reduzidos a pó manualmente, recolhendo-se pequenas amostras de apenas um dos provetes de cada tipo de argamassa produzida. Porém, a amostra deveria ter sido reduzida a fração fina, retirando ao máximo os grãos grossos de areia.

O ensaio consiste em colocar uma quantidade reduzida da amostra no cristal contido no prato do equipamento (*Figura 3.48 b*) e depois fazer descer o acessório de ATR, fazendo pressão sobre a amostra. Seguidamente, com o programa associado ao equipamento, é realizada a leitura através de um feixe que incide na amostra e reflete.

Foram preparados dois tipos de amostras dos provetes com diferentes idades de cura: aos 28 e 85 dias. As amostras consideradas com 28 dias foram obtidas a partir de secções dos provetes secos

e ensacados aos 28 dias, resultantes do ensaio de resistência à compressão. Será considerado que estas amostras têm idade aproximada de 28 dias, embora se saiba que os sacos, quando foram fechados, continham uma quantidade mínima de ar no seu interior. O conjunto de amostras com 85 dias foi preparado a partir das partes dos provetes utilizados no ensaio de porosidade aberta, tendo no dia em que se realizou a análise de FTIR uma idade aproximada de 85 dias.

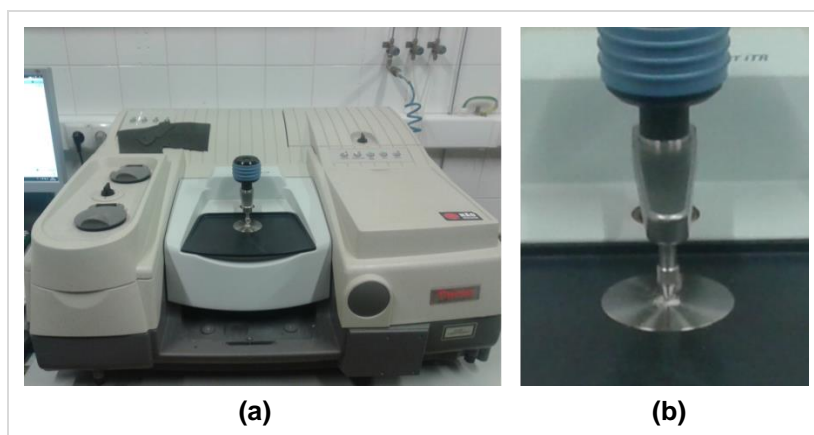


Figura 3.48 – Análise por FTIR em modo ATR: espectrómetro utilizado (a); acessório ATR pressionado sobre a amostra (b)

Os espectros de FTIR em modo ATR obtidos são apresentados através de figuras, numa faixa de 850 a 3950  $\text{cm}^{-1}$ , sendo na *Figura 3.50* apresentados os espectros relativos às argamassas com idade aproximada de 28 dias e na *Figura 3.51* os espectros das argamassas com idade aproximada de 85 dias. Como todos os espectros obtidos para amostras semelhantes não têm variações significativas entre si e pelo facto de não ser detetada a presença do GO em nenhuma das argamassas, é apenas apresentado um espectro de cada tipo de argamassa. As argamassas consideradas foram a de referência (R), a da adição de 0,05% GO disperso (por ser a dosagem que conduziu a melhores resultados nos ensaios anteriores) e a da adição de 0,05% GO em pó (para representar as adições em pó).

Primeiramente é apresentado o espectro de FTIR do GO produzido pelo DCM, na *Figura 3.49*, podendo confirmar-se a presença dos grupos funcionais de oxigénio necessários para a interação com a matriz do ligante.

O espectro de FTIR do GO presente na *Figura 3.49* foi analisado paralelamente ao espectro apresentado por LV *et al.* (2014) no seu trabalho, confirmando-se a presença dos principais grupos funcionais de oxigénio. O grupo funcional ( $-\text{OH}$ ) é detetado na banda 3153  $\text{cm}^{-1}$ , o ( $-\text{COOH}$ ) na banda 1716  $\text{cm}^{-1}$ , o ( $-\text{O}-$ ) nas bandas 1620, 1334, 1170 e 1039  $\text{cm}^{-1}$  e na banda 974  $\text{cm}^{-1}$  o grupo ( $-\text{SO}_3^-$ ).

Analisando as *Figuras 3.50* e *3.51*, verifica-se que tanto na argamassa com adição de GO disperso como na adição em pó, os espectros obtidos são muito semelhantes ao da argamassa de referência. Em todos os espectros observados são identificadas duas zonas de bandas distintas: a de 1280-1580  $\text{cm}^{-1}$  e a de 900-1120  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com DIEKAMP *et al.* (2012), que identificaram as

mesmas zonas de bandas nos espectros de FTIR (em modo ATR) em argamassas de cal hidráulica natural, a primeira banda é típica da fase dos carbonatos e a segunda da fase C-S-H.

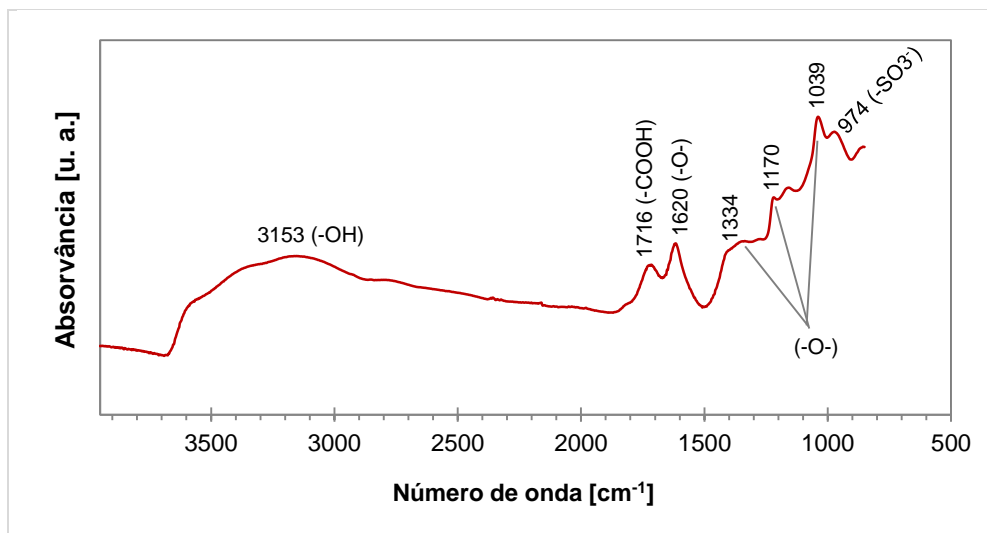


Figura 3.49 – Espectro de FTIR em modo ATR do óxido de grafeno, numa faixa de 850-3950  $\text{cm}^{-1}$

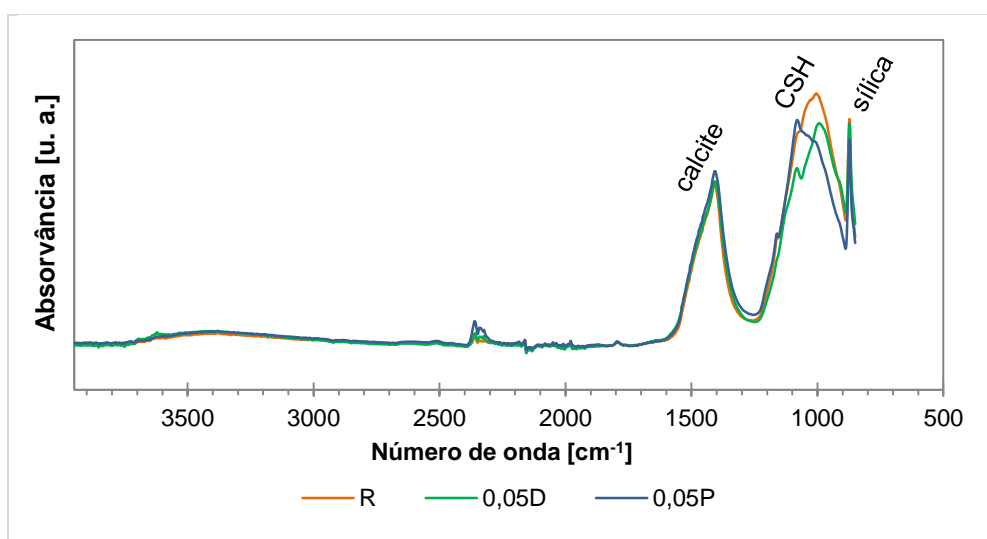


Figura 3.50 – Espectros de FTIR em modo ATR das argamassas com óxido de grafeno disperso e em pó com idade aproximada a 28 dias, numa faixa de 850-3950  $\text{cm}^{-1}$

Começando-se pela identificação dos carbonatos, em todos os espectros parece ser identificada a calcite na banda dos 1410  $\text{cm}^{-1}$  e também a aragonite na banda 1080  $\text{cm}^{-1}$ , esta última apenas nos espectros da R e da 0,05D. O C-S-H poderá ser identificado nas bandas à volta de 970  $\text{cm}^{-1}$  para os espectros da argamassa R e da 0,05D, em que para 0,05P o referido componente é detetado na banda à volta de 1070  $\text{cm}^{-1}$ . As pequenas variações nas zonas de banda de 900-1120  $\text{cm}^{-1}$  podem indicar a presença de compostos de sílica presentes na areia.

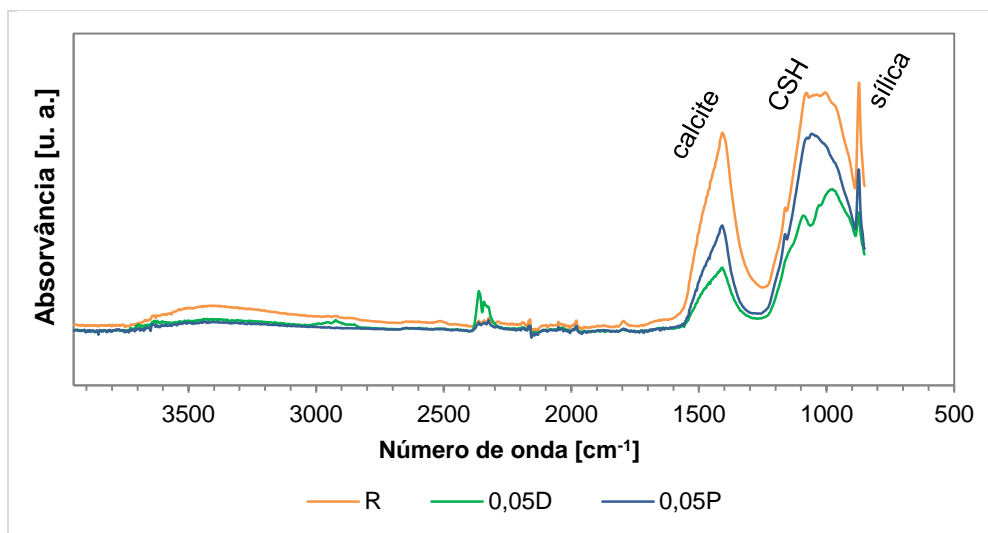


Figura 3.51 – Espectros de FTIR em modo ATR das argamassas com GO disperso (a) ou em pó (b) com idade aproximada a 85 dias, numa faixa de 850-3950  $\text{cm}^{-1}$

No que toca aos espectros de FTIR de argamassas com aproximadamente 28 dias de cura, observando a *Figura 3.50*, verifica-se que ambos os espectros das argamassas com GO são muito semelhantes ao da argamassa de referência, não sendo possível identificar as bandas referentes ao respetivo nanomaterial. Observando o espectro do GO e os apresentados na figura anterior, verifica-se que o espectro de referência se confunde com o espectro do GO, pelo que não se conseguem distinguir picos. O mesmo aspeto é observado nos espectros das argamassas com idade de aproximadamente 85 dias, com base na *Figura 3.51*, indicando que não ocorre uma evolução das características das argamassas em idades mais avançadas.

Os resultados obtidos com os espectros de FTIR das argamassas analisadas são inconclusivos, não sendo possível perceber se o GO encontra-se presente nas argamassas produzidas. Sendo o FTIR em modo ATR uma análise muito pontual, que consiste em incidir um feixe na amostra numa posição localizada, pode dar-se o caso de nessa posição não estar presente as nanofolhas de GO, também por estas se encontrarem nas argamassas em quantidades muito reduzidas. A diferença de intensidades dos picos observados pode dever-se à amostra não estar completamente moída, devido aos grãos de areia, influenciando desta forma os resultados obtidos.

### 3.5.15. Difração por raios X

A difração por raios X (XRD) foi utilizada para perceber se foi conseguido incorporar o GO nas argamassas, permitindo também identificar as fases cristalinas presentes. Este ensaio foi também realizado num dos laboratórios do CENIMAT (DCM - FCT/UNL).

O ensaio de difração por raios X foi efetuado no equipamento *PANalytical X'Pert PRO MRD X-ray Diffractometer*, através de um monocromador de radiação  $\text{CuK}\alpha$  com comprimento de onda 1.540 598 Å e foi feito de 10° a 90° (2 $\theta$ ) com passo de 0,001°.

Para a realização deste ensaio utilizaram-se as mesmas amostras que foram preparadas para a realização do ensaio de FTIR, sendo considerado igualmente amostras com diferentes idades de cura: aos 28 dias aproximados e aos 85 dias.

Os resultados obtidos por este método são expressos num difratograma, onde é representado um espectro que permite identificar as fases cristalinas das argamassas e identificar a presença do GO. Por forma a facilitar a leitura dos principais picos nos difratogramas, é apresentado no *Quadro 3.8* a designação das correspondentes fases cristalinas dos componentes das argamassas, sendo atribuída uma letra que posteriormente constará nos respetivos picos (*Figura 3.53*).

Quadro 3.8 – Principais fases cristalinas dos componentes das argamassas identificadas nos difratogramas

Composto	Notação
Calcite	C
Belite	L
Quartzo	Q
Feldspato	F
Desconhecido	?

Na *Figura 3.53* são apresentados os difratogramas das argamassas com aproximadamente 28 dias de cura (a) e das argamassas com idade aproximada a 85 dias (b). Tal como foi verificado no ensaio de FTIR, aqui também não foi conseguido perceber se o GO estava incorporado nas argamassas de ambas as idades. Da mesma maneira, é apenas apresentado um difratograma de cada tipo de argamassa produzida (R, 0,05D e a 0,05P) para as duas idades consideradas. Primeiramente é apresentado o difratograma do GO na *Figura 3.52*, permitindo identificar os principais picos detetados no ensaio. Observando a figura identificam-se 3 picos principais, sendo eles à volta dos 10°, 26° e 42° (2 $\theta$ ).

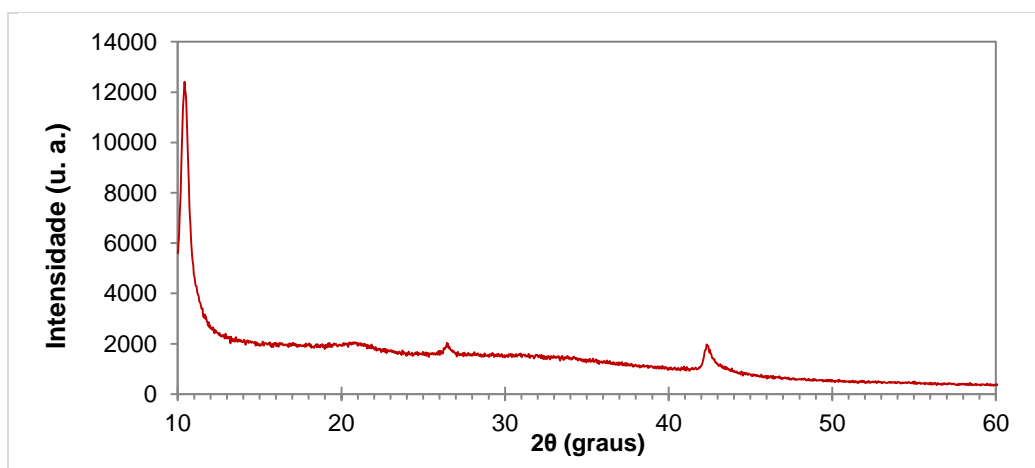


Figura 3.52 – Difratograma do óxido de grafeno



Na *Figura 3.53* observa-se a identificação dos principais compostos cristalinos das argamassas, não se verificando diferenças entre ambos os espectros analisados. Embora sejam visíveis picos com diferentes intensidades, não pode ser atribuído a maiores ou menores proporções dos compostos cristalinos devido à técnica utilizada para a realização do ensaio de XRD.

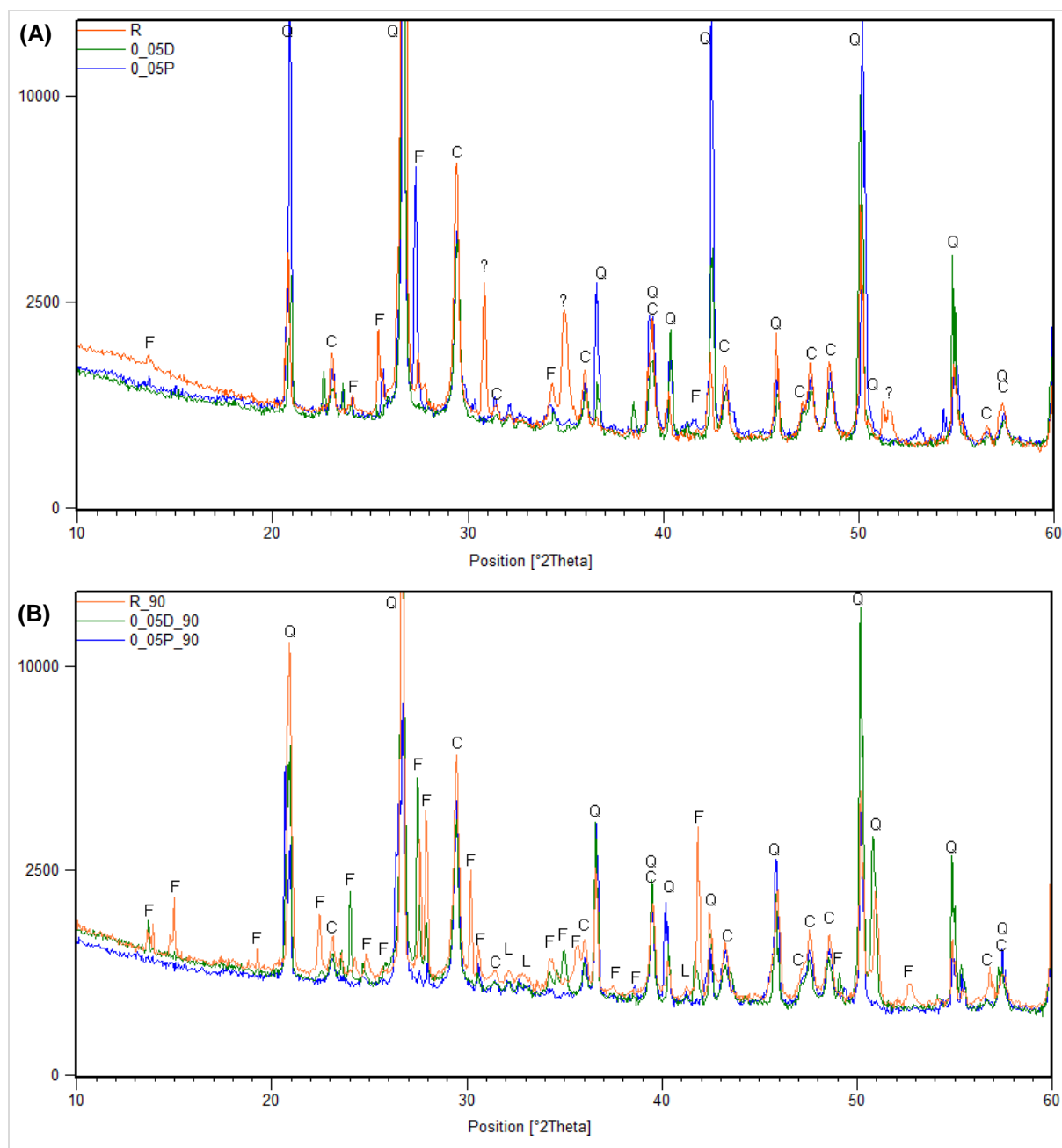


Figura 3.53 – Difratoformas das argamassas aos 28 dias (A) e aos 85 dias (B)

Tendo em atenção apenas a *Figura 3.53 (A)*, foram identificados picos como sendo desconhecidos apenas na argamassa de referência (R) por não ter sido conseguido perceber qual o composto a que corresponde, concluindo-se que poderá ter havido alguma contaminação exterior que influenciou o respetivo difratograma. Da *Figura 3.53 (B)*, correspondente aos difratogramas das

argamassas com idades aproximadas aos 90 dias, verifica-se que não ocorrem muitas variações quando comparado com os difratogramas aos 28 dias aproximados, sendo apenas observado que aos 85 dias ainda continuava a ocorrer a carbonatação da cal.

Com a realização deste ensaio procurou-se conseguir perceber se o GO foi incorporado nas argamassas. Contudo, não permitiu fazer essa identificação uma vez que a intensidade da fase cristalina dos componentes da mistura (da cal e da areia) é tão elevada em relação à quantidade de GO, que por sua vez é muito reduzida, que não foi conseguido verificar a presença do nanomaterial. Por outro lado, os picos que permitem identificar o GO não são visíveis em nenhum dos difratogramas expostos. O ensaio devia ter sido efetuado apenas com a fração fina das amostras, eliminando ao máximo a fração da areia, ao desmembrar as argamassas, procedendo de seguida à sua moagem.

## 4. Discussão de resultados

No presente capítulo procura-se efetuar um cruzamento dos resultados obtidos na campanha experimental por forma a perceber qual a influência do GO nas argamassas de cal hidráulica natural. É ainda feita uma avaliação das argamassas para aplicação em intervenções de conservação e reabilitação quer em edifícios antigos como em edifícios mais recentes. Por fim é realizada uma comparação entre as conclusões obtidas e outros trabalhos.

### 4.1. Síntese dos resultados obtidos na campanha experimental

Nos quadros seguintes são apresentados grande parte dos resultados obtidos na campanha experimental, de uma forma sintetizada, correspondendo às respetivas médias e desvio-padrão.

No *Quadro 4.1* constam os resultados da massa volúmica aparente ( $MV_{\text{aparente}}$ ) das argamassas no estado endurecido obtidos por três métodos diferentes: por geometria, medindo as dimensões dos provetes e respetivas massas; por método hidrostático, através do ensaio de porosidade aberta; através do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP).

Quadro 4.1 – Síntese dos resultados da massa volúmica aparente

Argamassa		$MV_{\text{aparente}} [\text{kg/m}^3]$					
		Por geometria		Por mét. hidrostático		Por MIP	
		média	dp	média	dp	média	dp
Sem GO	S	1741	4	1788	2	2729	-
	R	1754	4	1809	2	2875	-
GO disperso	0,05D	1751	8	1791	8	2928	-
	0,1D	1742	1	1781	7	2853	-
	0,5D	1727	12	1784	11	3185	-
	1D	1734	3	1784	10	2687	-
GO em pó	0,05P	1747	1	1810	4	2699	-
	0,5P	1750	4	1791	1	3321	-

O *Quadro 4.2* reúne os resultados da porosidade aberta ( $P_{\text{ab}}$ ), obtidos não só no ensaio de porosidade aberta (método hidrostático) como também no ensaio MIP.

No *Quadro 4.3* são apresentados os resultados do módulo de elasticidade dinâmico ( $E_d$ ), das resistências à tração por flexão ( $R_f$ ) e à compressão ( $R_c$ ), do coeficiente de capilaridade (CC), do valor assintótico (VA), da taxa de secagem (TS), do índice de secagem (IS), da condutibilidade térmica ( $\lambda$ ), da dureza superficial (DS), da permeabilidade ao vapor de água ( $\delta_p$ ), da espessura da camada de ar

de difusão equivalente ( $S_d$ ) e da quantidade de água total absorvida sob baixa pressão ( $W_{total}$ ) ao fim de 60 minutos.

Quadro 4.2 – Síntese dos resultados da porosidade aberta

Argamassa		$P_{ab}$ [%]			
		Por método hidrostático		Por MIP	
		média	dp	média	dp
Sem GO	S	27,8	0,06	33,1	-
	R	25,9	0,14	33,8	-
GO disperso	0,05D	25,7	0,35	33,8	-
	0,1D	26,1	0,07	33,3	-
	0,5D	27,0	0,04	37,0	-
	1D	26,8	0,17	32,1	-
GO em pó	0,05P	26,0	0,58	33,4	-
	0,5P	26,7	0,24	37,5	-

## 4.2. Cruzamento de resultados

### 4.2.1. Massa volúmica aparente

Na *Figura 4.1* são apresentados os resultados da massa volúmica aparente das argamassas no estado endurecido obtidos por três métodos distintos, tendo-se em atenção o intervalo de valores do eixo correspondente. Observando o gráfico de barras da *Figura 4.1*, verifica-se que os resultados entre o método geométrico e o método hidrostático são muito semelhantes. Quanto aos resultados do MIP, embora sejam ligeiramente superiores que os dos outros métodos, pode-se considerar que as diferenças são pouco significativas na maior parte das argamassas, mas a tendência não é mantida entre elas.

A  $MV_{aparente}$  das argamassas 0,5D e 0,5P obtida por MIP são as que apresentam maiores diferenças quando em comparação com os outros métodos. Quanto à 0,5D o respetivo valor acaba por ser um pouco insignificante uma vez que contém uma quantidade inferior de GO do que o definido (os 0,5%), tendo a causa sido já referida anteriormente no processo de amassadura. Referente à 0,5P, devido ao facto de não se ter realizado o MIP aos três provetes de cada argamassa, a amostra preparada poderá não ser representativa do comportamento da argamassa. Tal situação não foi contemplada visto se tratar de um ensaio dispendioso. Comparando os três métodos verifica-se que os métodos geométrico e o hidrostático, sendo simples e económicos, conduzem a resultados muito próximos, indicando serem métodos fiáveis.

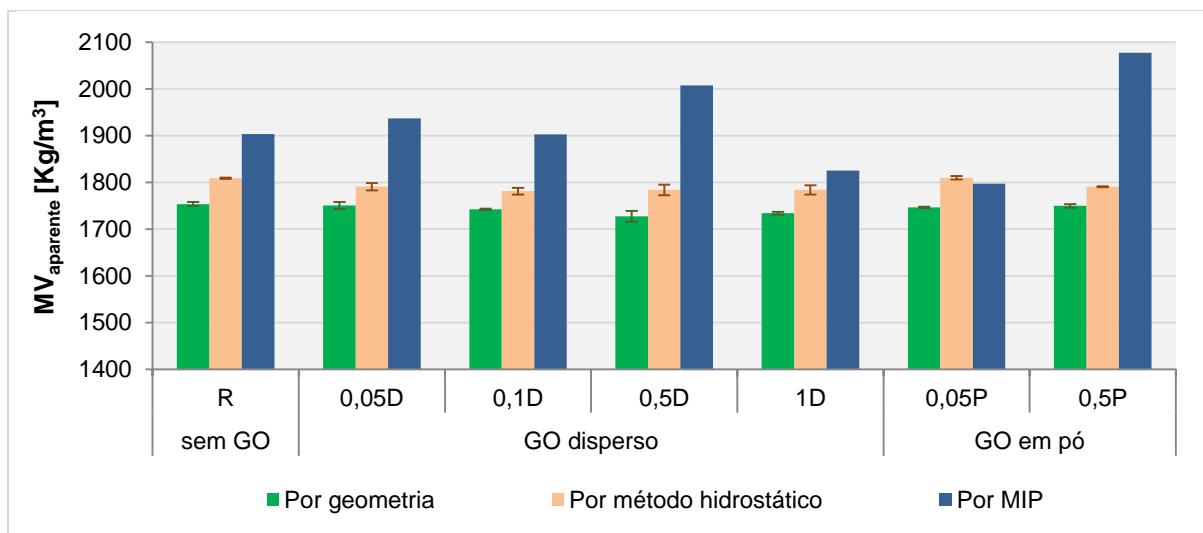


Figura 4.1 – Comparação da massa volúmica aparente obtida por diferentes métodos

Considerando apenas os resultados obtidos pelo método hidrostático, sendo o que melhor acompanha os resultados apresentados no capítulo anterior, foi verificado que com o aumento das dosagens de GO disperso a  $MV_{aparente}$  tende a diminuir ligeiramente. No entanto, seria expectável observar-se um aumento deste parâmetro, por duas razões específicas. Uma pelo facto de estar a ser adicionado um pó à argamassa que leva à redução dos espaços vazios quando em comparação com a argamassa de referência, conduzindo assim a um aumento do parâmetro em causa. A outra razão deve-se às superfícies fortemente hidrofílicas do GO que, quando em contacto com a água de amassadura, acabam por reter parte do líquido ficando assim menos quantidade de água livre para evaporar. Consequentemente, após a evaporação, seria de esperar uma argamassa com menos espaços vazios, mais compacta, logo maior massa volúmica no seu estado endurecido. Todavia, tal facto não se verifica, indicando que as argamassas com adição de GO têm maior volume de vazios que a argamassa de referência. A este facto poderão estar associados fenómenos de retração das argamassas, indicando que com a adição de GO a retração diminui.

Toda esta análise não pode ser tomada como comportamento característico das argamassas quando incorporando GO, indicando apenas a possibilidade da ocorrência do referido fenómeno. Na eventualidade da dimensão interior dos moldes não ser exatamente os 160 mm, por desgaste de uso, torna-se difícil avaliar o comportamento real das argamassas face à sua retração.

Quadro 4.3 – Síntese dos resultados dos vários parâmetros analisados

Argamassa		E <sub>d</sub> [MPa]		R <sub>f</sub> [MPa]		R <sub>c</sub> [MPa]		CC [kg/(m <sup>2</sup> .min <sup>1/2</sup> )]		VA [kg/m <sup>2</sup> ]		TS1 [kg/(m <sup>2</sup> .h)]		TS2 [kg/(m <sup>2</sup> .h)]	
		média	dp	média	dp	média	dp	média	dp	média	dp	média	dp	média	dp
Sem GO	S	5545	102	0,17	0,01	0,40	0,01	2,94	0,03	16,9	0,1	0,119	0,011	1,393	0,581
	R	6636	353	0,24	0,01	0,56	0,04	2,71	0,03	16,1	0,3	0,133	0,008	1,133	0,049
GO disperso	0,05D	6768	592	0,24	0,04	0,59	0,01	2,63	0,02	15,9	0,1	0,130	0,005	1,095	0,041
	0,1D	7225	457	0,25	0,04	0,63	0,03	2,59	0,07	15,7	0,1	0,155	0,013	1,256	0,046
	0,5D	6481	467	0,19	0,04	0,55	0,05	2,72	0,02	16,0	0,1	0,135	0,008	1,159	0,055
	1D	6318	476	0,22	0,02	0,51	0,04	2,72	0,01	16,3	0,3	0,156	0,020	1,299	0,061
GO em pó	0,05P	6704	293	0,22	0,03	0,59	0,05	2,68	0,01	16,0	0,1	0,168	0,009	1,315	0,085
	0,5P	6762	451	0,21	0,04	0,57	0,04	2,70	0,01	15,7	0,1	0,169	0,009	1,331	0,045

Argamassas		IS [-]		λ (W/m.°C)		DS [Shore A]		δp [x10 <sup>-11</sup> kg/(m.s.Pa)]		S <sub>d</sub> [m]		W <sub>total</sub> [ml/cm <sup>2</sup> ]	
		média	dp	média	dp	média	dp	média	dp	média	dp	média	dp
Sem GO	S	0,178	0,002	0,964	0,114	88,6	4,1	3,08	0,05	0,123	0,002	6,5	0,2
	R	0,188	0,004	0,756	0,023	90,7	3,9	3,06	0,03	0,135	0,001	5,9	0,2
GO disperso	0,05D	0,191	0,004	0,752	0,071	84,3	5,1	3,44	0,28	0,126	0,010	5,6	0,3
	0,1D	0,170	0,006	0,739	0,039	86,1	5,1	3,27	0,16	0,125	0,006	5,8	0,3
	0,5D	0,182	0,006	0,693	0,037	91,6	2,0	3,26	0,04	0,135	0,002	6,7	0,4
	1D	0,174	0,008	0,713	0,095	89,0	4,3	2,96	0,06	0,137	0,003	6,3	0,3
GO em pó	0,05P	0,170	0,006	0,690	0,022	87,6	2,4	3,04	0,02	0,141	0,001	6,1	0,6
	0,5P	0,167	0,003	0,621	0,023	89,1	3,2	3,12	0,03	0,136	0,001	6,3	0,5

Primeiramente é apresentada na *Figura 4.2* a comparação entre a  $MV_{\text{aparente}}$  obtida pelo método hidrostático e as porosidades abertas obtidas pelo mesmo método e também por MIP.

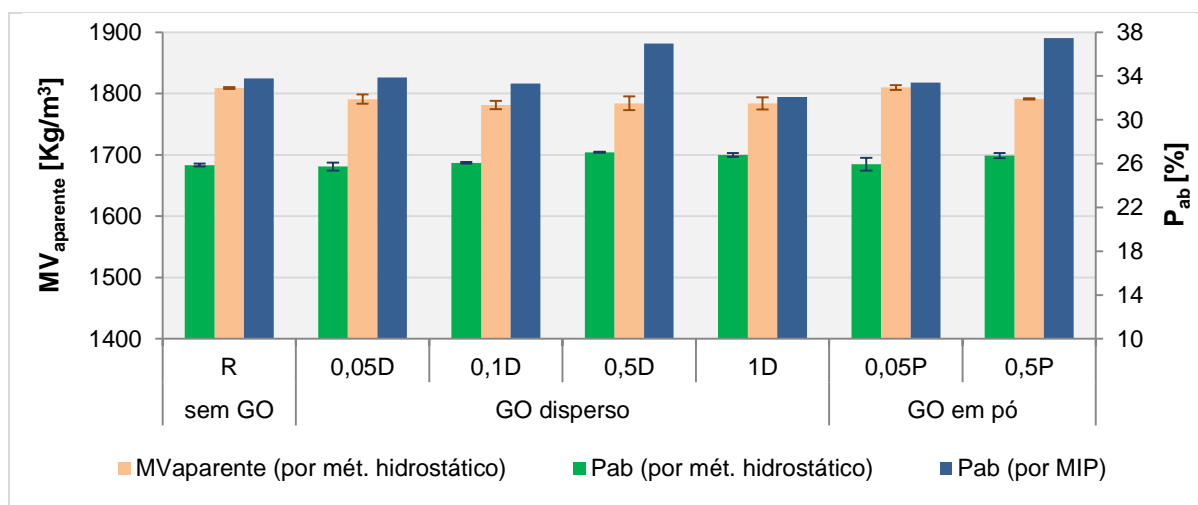


Figura 4.2 – Comparação da massa volúmica aparente com a porosidade aberta

De um modo geral, tendo em atenção o intervalo de valores de ambos os eixos, verifica-se que não ocorrem variações significativas. Observando os resultados da  $P_{ab}$  obtida pelo método hidrostático, verifica-se que são coincidentes com a  $MV_{\text{aparente}}$  na medida em que este parâmetro diminui quando a argamassa apresenta maior porosidade aberta, confirmando-se que o volume de vazios aumenta em relação à argamassa de referência.

Por forma a perceber se a retração das argamassas diminui com a adição de GO, e uma vez que não foi efetuado nenhum ensaio para avaliar este fenómeno, é apresentado na *Figura 4.3* o comprimento médio dos provetes, medido para a determinação da massa volúmica aparente por geometria e para o ensaio do  $E_d$ . Tendo em consideração que o comprimento inicial do provete é de 160 mm, observa-se uma maior retração na argamassa de referência, indicando que este fenómeno diminui com a introdução do óxido de grafeno disperso ou em pó. As argamassas 0,05D e 0,1D parecem ser as que sofreram menor retração, embora na 0,5P também seja verificada pouca diferença em relação ao comprimento inicial. A argamassa 0,05P não entra nesta análise por apresentar um comprimento superior ao inicial, podendo no ato da montagem dos moldes não terem sido colocadas as peças correspondentes. Note-se que esta análise não é rigorosa, servindo apenas para indicar a possibilidade de ocorrer menor retração com a introdução do GO.

Em suma, a adição de GO conduz a argamassas mais porosas e, consequentemente, com menor  $MV_{\text{aparente}}$ . A estas adições poderão estar associados fenómenos de retração, tendo como vantagem a possibilidade de reduzir a fissuração das argamassas.

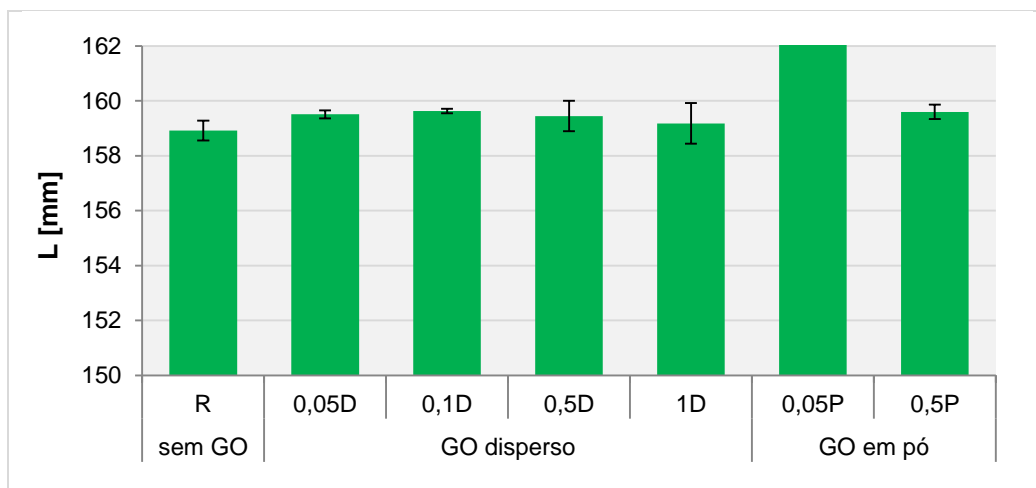


Figura 4.3 – Comprimento do provete endurecido

#### 4.2.2. Parâmetros mecânicos

Na *Figura 4.4* são apresentados os parâmetros que caracterizam o comportamento mecânico das argamassas produzidas, dos quais o módulo de elasticidade dinâmico e as resistências à tração por flexão e à compressão. O  $E_d$  é indicador da rigidez de uma argamassa, permitindo caracterizar a sua deformabilidade. Este parâmetro está geralmente relacionado com as resistências mecânicas, onde um elevado valor de  $E_d$  indica uma menor deformabilidade das argamassas e, conseqüentemente, maiores resistências.

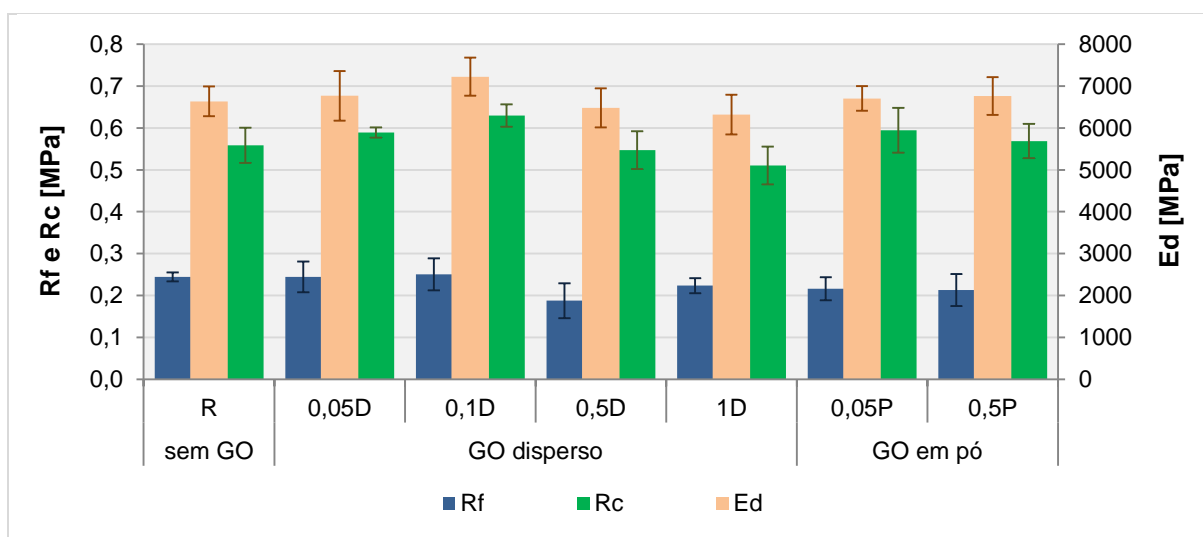


Figura 4.4 – Comparação do módulo de elasticidade dinâmico com as resistências à tração por flexão e à compressão

Analisando a *Figura 4.4* constata-se que os parâmetros mecânicos expostos seguem praticamente a mesma tendência, confirmando-se a relação entre eles. Comparando com a argamassa



R, verifica-se um ligeiro aumento dos respetivos parâmetros nas adições de GO disperso até 0,1%, com posterior redução no aumento das dosagens de GO. Em pó os resultados variam, sendo obtidas  $R_f$  inferiores às da argamassa de referência e, por lado, são obtidas  $R_c$  ligeiramente maiores. Os maiores valores dos parâmetros mecânicos são obtidos pelas argamassas 0,05D, 0,1D e, apenas no caso da  $R_c$ , pela argamassa 0,05P, sendo os mais baixos na argamassa 1D.

As resistências mecânicas podem ser relacionadas com a massa volúmica e a porosidade das argamassas. Comumente, uma argamassa com maior massa volúmica apresenta reduzida porosidade e, conseqüentemente, maiores resistências mecânicas. Seguindo a mesma linha de pensamento, sendo as argamassas 0,05D e 0,1D as que apresentam maiores resistências mecânicas, seria esperado que tivessem uma maior massa volúmica (ou menor porosidade aberta) que a argamassa R. Porém os resultados anteriores revelam-se contraditórios, uma vez que a  $MV_{aparente}$  diminui ligeiramente e a  $P_{ab}$  praticamente não é alterada (visíveis na *Figura 4.2* segundo resultados obtidos pelo método hidrostático). Portanto, o GO parece ter alguma influência nos compostos hidratados da cal conduzindo a ligeiros aumentos nas resistências mecânicas das argamassas. Por outro lado, as argamassas com dosagens superiores de GO disperso (0,5% e 1%) já não têm o mesmo efeito uma vez que, devido a conterem concentrações mais elevadas, torna-se mais difícil garantir que as nanofolhas de GO se dispersem tão facilmente na solução aquosa e, posteriormente, na matriz do ligante. O mesmo é verificado na argamassa com maior dosagem de GO em pó.

Na *Figura 4.5* é possível observar a relação das resistências mecânicas com a dureza superficial das argamassas. Analisando a figura, verifica-se que a dureza superficial segue uma tendência inversa às resistências, uma vez que as argamassas com resistências mais altas aparentam possuir durezas superficiais mais baixas.

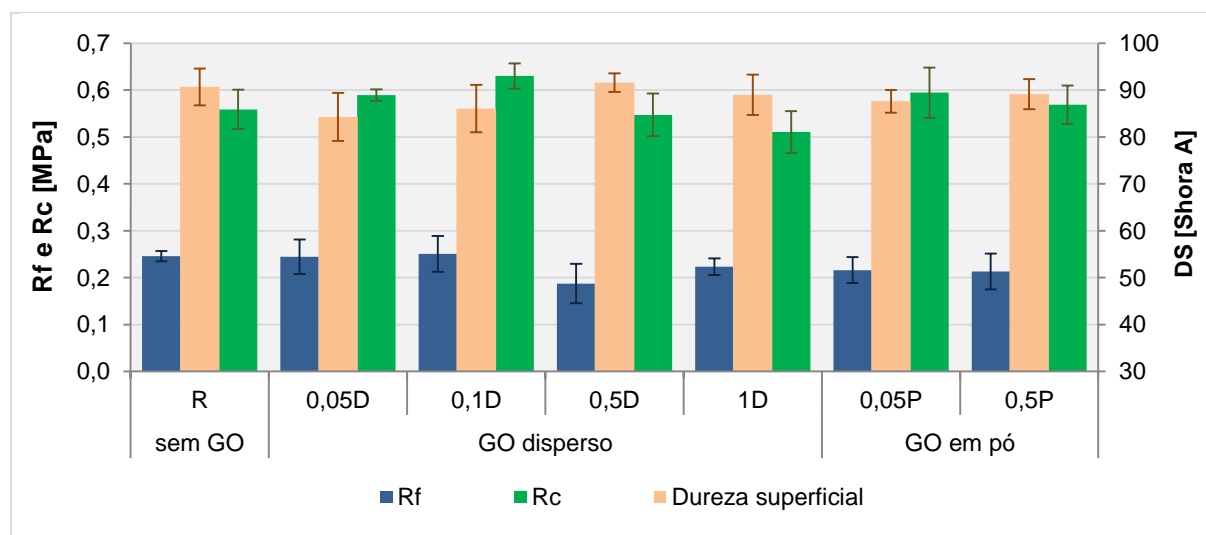


Figura 4.5 – Comparação das resistências mecânicas com a dureza superficial

Em jeito de conclusão, as adições de GO disperso e em dosagens mais baixas (0,05% e 0,1%) indiciam ser as quantidades que conduzem a resistências mecânicas ligeiramente mais altas, embora a durezas superficiais ligeiramente menores.

### 4.2.3. Comportamento face à água

Para caracterizar o comportamento das argamassas face à ação da água foram realizados os ensaios de absorção de água por capilaridade, de secagem, de permeabilidade ao vapor de água e de absorção de água sob baixa pressão (através dos tubos de Karsten).

Na *Figura 4.6* são apresentados os resultados do coeficiente de capilaridade (CC) e da taxa de secagem (TS) correspondente à 2ª fase, por apresentar resultados mais significativos, servindo ambos os parâmetros para caracterizar o comportamento das argamassas face à água numa fase inicial. Procura-se um CC baixo, significando que numa fase inicial a absorção de água ocorre de uma forma lenta, e um valor de TS alto, indicando que a secagem se inicia e progride mais rapidamente. Nas argamassas com dosagens maiores de GO disperso (0,5D e 1D) e nas adições em pó, o CC praticamente mantém-se inalterado enquanto a TS aumenta ligeiramente. Nas argamassas com baixas dosagens de GO disperso (0,05D e 0,1D) observa-se uma ligeira diminuição do CC, variando o valor de TS, mantendo-se constante no primeiro caso enquanto no segundo sofre um ligeiro aumento.

Grosso modo, pode-se concluir que a evolução dos valores da TS segue uma tendência contrária aos valores do CC, verificando-se melhores resultados do CC com dosagens mais baixas de GO disperso, indicando que inicialmente a absorção de água é mais lenta, e melhores resultados de TS com as restantes adições, disperso e em pó, significando que a secagem inicial é mais rápida.

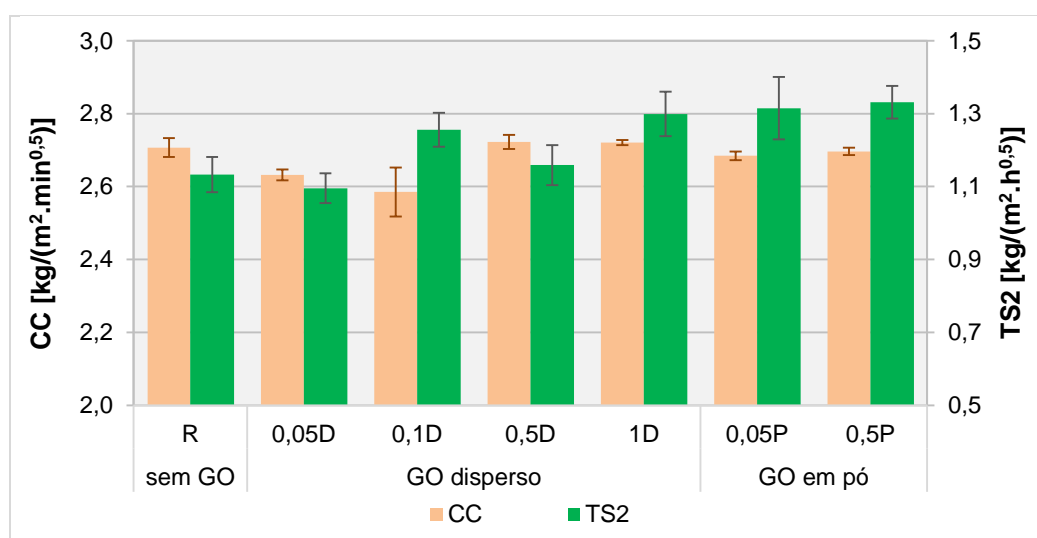


Figura 4.6 – Comparação do coeficiente de capilaridade (CC) e da taxa de secagem correspondente à 2ª fase (TS2)

O parâmetro CC pode ainda ser analisado paralelamente com a distribuição do tamanho dos poros. De acordo com os resultados obtidos no ensaio de MIP, foi concluído que as argamassas 0,05D e 0,1D apresentam sobretudo poros mais pequenos, com diâmetros numa gama de valores reduzida (2 e 5  $\mu\text{m}$ ) enquanto as restantes argamassas possuem diâmetros num intervalo mais variado, sendo constituídas por poros pequenos a médios (2 – 8  $\mu\text{m}$ ), semelhantes à argamassa de referência. Daqui verifica-se que a distribuição dos poros nas argamassas é coincidente com os resultados do CC. Ou seja, na argamassa 0,05D e 0,1D observa-se uma redução do CC, uma vez que é constituída sobretudo

por poros com diâmetros mais reduzidos que a argamassa de referência. Nas restantes argamassas, tendo uma estrutura porosa muito semelhante à argamassa R, o valor do CC praticamente não é alterado.

Por outro lado, o aumento da TS das argamassas superiores a 0,1% de GO, disperso ou em pó, pode ser justificado por conterem uma determinada percentagem de poros com maiores dimensões, contribuindo desta forma para que a secagem progrida mais rapidamente.

Dos resultados anteriormente apresentados, pode-se concluir que o GO disperso, quando adicionado em quantidades baixas, pode levar a melhorias na absorção de água por capilaridade e na secagem numa fase inicial. Adições de 0,05% de GO disperso resultam numa argamassa com menor CC, mantendo TS, e nas adições de 0,1% leva a melhores resultados, sendo obtido um CC baixo e uma TS mais alta. Por outro lado, adições em pó conduzem a valores de TS mais elevados, mantendo praticamente constante os valores de CC quando comparados com a argamassa de referência.

Na *Figura 4.7* são apresentados os resultados da quantidade máxima de água absorvida pelas argamassas na duração total do ensaio de capilaridade realizado, representados pelo valor assintótico (VA), e da porosidade aberta obtidos pelo método hidrostático. O VA é um dos parâmetros que permite avaliar o comportamento das argamassas de um ponto de vista global.

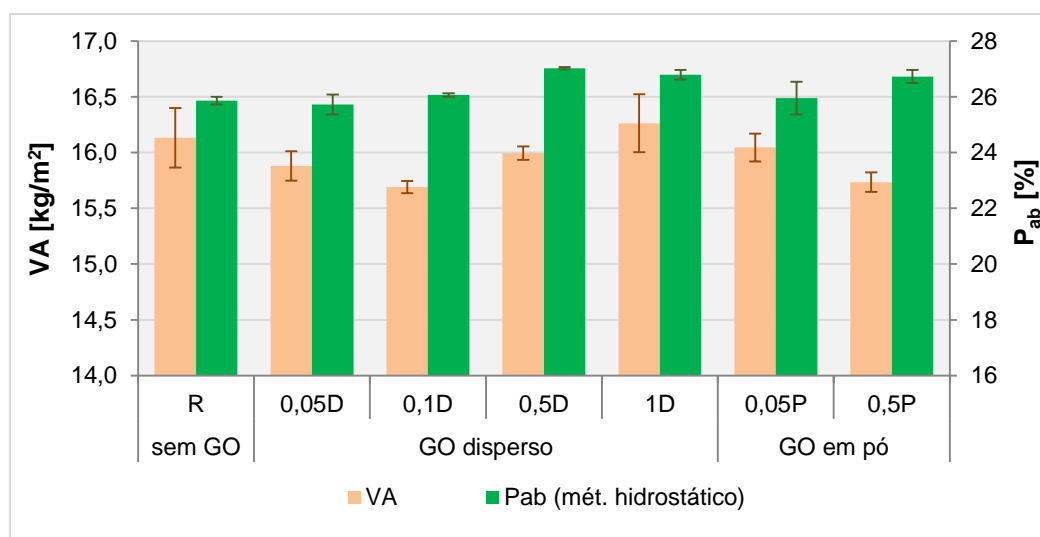


Figura 4.7 – Comparação do valor assintótico com a porosidade aberta

Observando a *Figura 4.7*, não é detetada nenhuma tendência dos parâmetros em causa entre os vários tipos de argamassas formuladas, sendo os resultados muito variáveis. No entanto, os melhores valores são verificados nas argamassas 0,05D, 0,1D e 0,5P onde, com um aumento da porosidade aberta, resulta numa redução da quantidade de água absorvida por capilaridade, constituindo por isso um aspeto positivo.

Como anteriormente referido, os parâmetros CC e TS caracterizam o comportamento das argamassas numa fase inicial, relativamente à absorção e evaporação da água, sendo o VA e o IS parâmetros caracterizadores do comportamento global das respetivas argamassas. Portanto, o comportamento inicial das argamassas foi anteriormente analisado e também o VA, faltando apenas avaliar a evolução da secagem de uma forma global. Posto isto, apresenta-se na *Figura 4.8* o IS de

forma a perceber a facilidade com que as argamassas têm em secar, relacionando-se com o parâmetro que caracteriza a secagem inicialmente (TS) e com a permeabilidade ao vapor de água ( $\delta_p$ ).

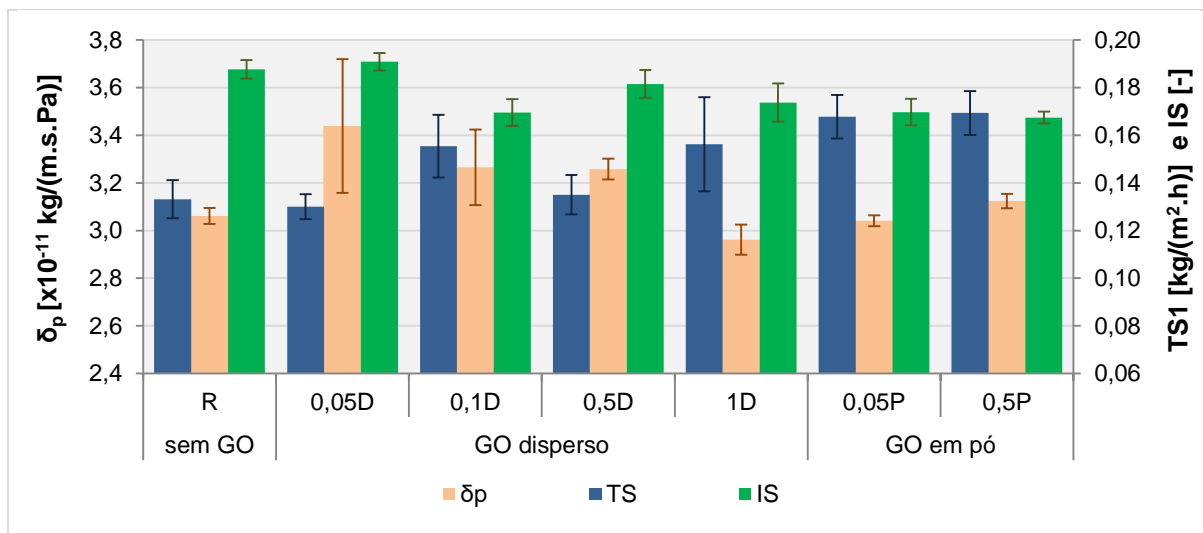


Figura 4.8 - Comparação da permeabilidade ao vapor de água com a taxa de secagem e o índice de secagem

De acordo com a *Figura 4.8*, verifica-se que os valores do IS seguem uma tendência inversa ao andamento da TS. Neste caso observa-se que as argamassas contendo dosagens iguais ou superiores a 0,1% de GO disperso ou adições em pó conduzem a aumentos na TS e, por outro lado, reduções no IS, quando comparados com a R. Tal facto é vantajoso na medida em que se inicia uma secagem mais rápida das argamassas e essa secagem ocorre mais rapidamente de um ponto de vista global, indicando que as argamassas oferecem pouca resistência à secagem. Quanto à argamassa 0,05D, ambos os parâmetros não sofrem alterações significativas, sendo obtidos uma TS e um IS semelhantes à argamassa de referência, com a vantagem de absorverem pouca água inicialmente. No entanto, a argamassa com adição de 0,1% de GO disperso e as adições em pó aparentam ter melhores resultados, apresentando uma TS mais alta e um IS igualmente baixo.

Quanto à permeabilidade ao vapor de água, observa-se um aumento nas argamassas 0,05D e 0,1D em relação à referência, não sendo verificadas quaisquer variações significativas nas restantes argamassas. O aumento da  $\delta_p$  traduz uma maior facilidade de secagem das argamassas, favorecendo a evaporação da água, sendo esta situação verificada sobretudo na argamassa 0,1D que apresenta uma maior TS e um baixo IS.

Na *Figura 4.9* são apresentadas as quantidades totais de água absorvida nos ensaios de absorção de água por capilaridade, traduzido pelo valor assintótico (VA), e de absorção de água sob baixa pressão ( $W_{\text{total}}$ ). Daqui verifica-se que ambos os parâmetros seguem praticamente a mesma tendência, sendo observada uma maior redução apenas nas argamassas 0,05D, 0,1D e 0,5P. Nas argamassas com dosagens superiores de GO disperso ou na 0,05P, os valores são muito semelhantes à de referência.

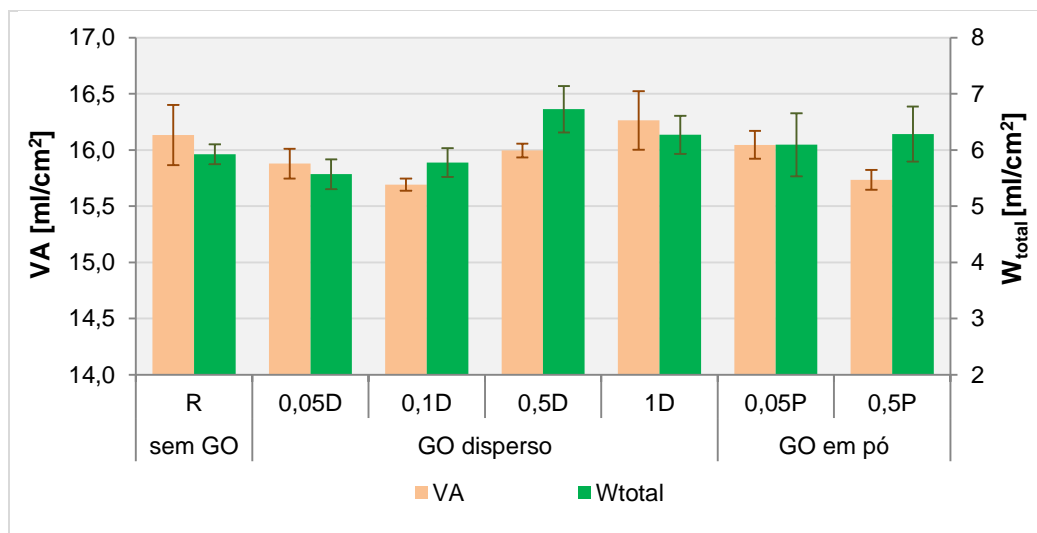


Figura 4.9 – Comparação das quantidades máximas de água absorvida por capilaridade (VA) ou sob baixa pressão ( $W_{total}$ )

Em suma, a argamassa com adição de 0,1% de GO disperso aparenta ter melhores resultados face ao comportamento da ação da água, apresentando um CC e um VA baixo, uma TS elevada, um IS baixo e uma  $\delta_p$  alta. Ou seja, inicialmente ocorre uma lenta absorção de água por capilaridade e um início de secagem mais rápido, com posterior secagem global mais rápida. A argamassa com 0,05% de GO disperso também apresenta bons resultados na medida em que inicialmente dá-se uma absorção de água ligeiramente lenta, mantendo constantes os parâmetros de secagem (TS e IS) mas aumentando a permeabilidade ao vapor de água. Foi ainda possível concluir que ambas as argamassas apresentam melhores resultados face à ação da chuva, através do ensaio de absorção de água sob baixa pressão, revelando que a quantidade total de água absorvida reduz.

#### 4.2.4. Comportamento térmico

Foi também procurado avaliar o comportamento térmico das argamassas quando adicionado GO, através da condutibilidade térmica ( $\lambda$ ) e do calor específico ( $c_p$ ). Na *Figura 4.10* procura-se fazer um paralelismo entre os referidos parâmetros térmicos e a porosidade aberta das argamassas, determinada pelo método hidrostático.

Observando a *Figura 4.10*, constata-se que a adição de GO nas argamassas não origina alterações muito significativas no valor da  $\lambda$ . No entanto, verifica-se que à medida que são aumentadas as dosagens de GO disperso ou com o aumento das dosagens de GO em pó, a condutibilidade térmica tende a diminuir de forma ligeira, sendo estes resultados coincidentes com a porosidade aberta, na medida em que um aumento da respetiva porosidade conduz a uma redução do valor de  $\lambda$ . Facilmente se percebe que, com o aumento do volume total de poros a massa volúmica da argamassa diminui (como mostrado na *Figura 4.2*), reduzindo assim a capacidade de conduzir o calor que atravessa o material. Considerando o desvio-padrão, os melhores resultados de  $\lambda$  são então verificados nas

argamassas 1D e 0,5P que, sendo constituídas por maiores dosagens de GO, apresentam maior quantidade de poros abertos.

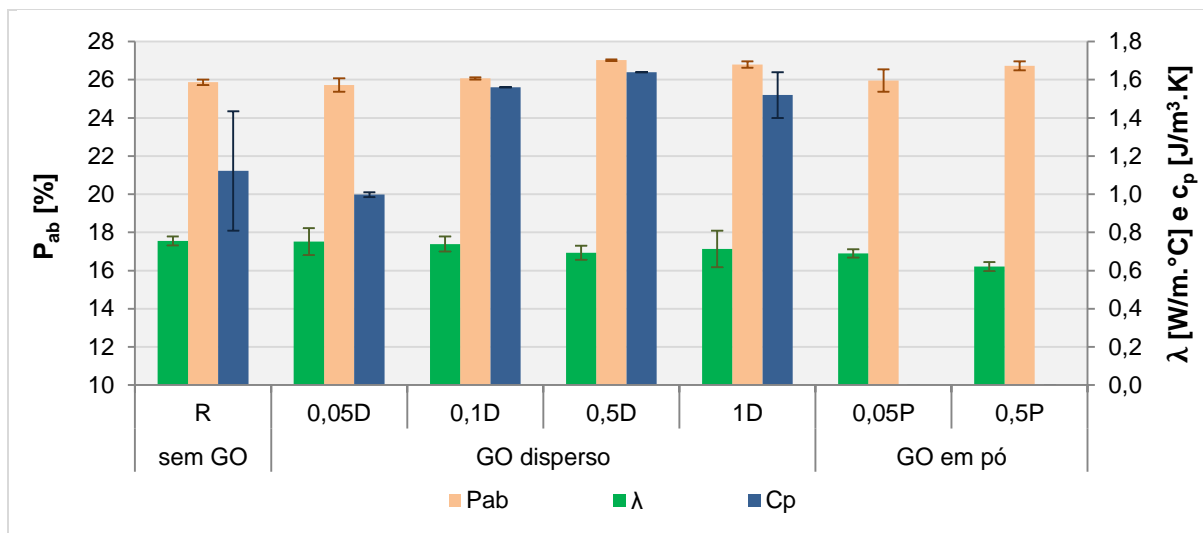


Figura 4.10 – Comparação da condutibilidade térmica com o calor específico e a porosidade aberta

Por outro lado, são também apresentados os resultados do calor específico das argamassas. Veja-se que não são apresentados todos os valores médios referentes a este parâmetro, devido a dificuldades em ler o valor com o equipamento utilizado, sendo nalguns casos apenas obtido um ou dois valores dos três provetes representativos de cada argamassa, influenciando deste modo o desvio-padrão. No entanto, dos valores possíveis de analisar e tendo em consideração o desvio-padrão, verifica-se que o calor específico acompanha a tendência dos resultados da porosidade, tendo um andamento inverso aos valores de  $\lambda$ . Daqui pode-se concluir que a adição de GO disperso aparenta conduzir a um aumento do calor específico das argamassas, indicando que podem sofrer variações de temperatura mais facilmente.

Em resumo, a adição de óxido de grafeno nas argamassas de cal hidráulica natural pressupõe algumas vantagens na redução da condutibilidade térmica, podendo ter alguma influência em aplicações de isolamento térmico. No entanto a influência em argamassas do tipo das analisadas, geralmente aplicadas em espessuras relativamente reduzidas (quando em rebocos) será irrelevante.

### 4.3. Comparação com outros trabalhos

No presente subcapítulo é apresentada uma comparação entre as conclusões obtidas na campanha experimental realizada e a análise bibliográfica efetuada no capítulo 2, correspondente a trabalhos desenvolvidos com a adição do GO em produtos cimentícios (pastas, argamassas e betões). Que se tenha conhecimento a presente dissertação é o primeiro trabalho a conjugar o GO com argamassas de cal hidráulica natural, não sendo por isso possível a comparação direta com os resultados de outros trabalhos com o mesmo tipo de ligante.

É importante lembrar que em todos os trabalhos presentes na análise bibliográfica foram utilizados o GO disperso e como ligante o cimento Portland. Por esta razão, é apresentada seguidamente uma comparação com os vários parâmetros expostos na referida análise bibliográfica, com o intuito de concluir se a adição do GO produziu vantagens semelhantes em argamassas de cal hidráulica natural.

Para além disso e porque estudos de caracterização de argamassas com cal hidráulica naturais e nomeadamente com NHL3.5 são ainda escassos, de acordo com a versão da norma em vigor [CEN, 2010], procede-se também a uma comparação da argamassa de referência com argamassas semelhantes realizadas com outros agregados – no caso com areias não monogranulares.

### ***Dispersão do óxido de grafeno***

Na análise bibliográfica referiu-se a importância de dispersar o GO em solução aquosa antes de ser adicionado a quaisquer outros materiais. Uma vez que as superfícies das nanofolhas de GO possuem elevadas forças atrativas, estas acabam por se juntar umas às outras, formando aglomerados difíceis de dispersar. Quando adicionados a outros materiais, estes aglomerados não ficam completamente dispersos, sendo obtida uma mistura pouco homogénea, influenciando posteriormente a ligação do GO com a matriz do ligante.

Na presente dissertação foi preparada uma solução aquosa de GO sendo posteriormente dispersa por sonicação num total de 20 minutos. Apenas nas dispersões com dosagens de GO mais elevadas (0,5% e 1%) é que foi observada a deposição de partículas no fundo do recipiente, indicando que não foi obtida uma boa dispersão.

Em grande parte dos trabalhos analisados, onde foram consideradas dosagens de GO inferiores a 0,5%, foi obtida uma boa dispersão do GO, após serem submetidas a um processo de sonicação. Por outro lado, no trabalho desenvolvido por BABAK *et al.* (2014), para as maiores dosagens consideradas (para 0,5%, 1%, 1,5% e 2%), foi verificado que apenas na adição de 2% se verificou que o GO não ficou bem disperso. Neste caso o tempo de sonicação foi mais elevado, tendo o processo perfazido um total de 40 minutos, o dobro do considerado na presente dissertação. No trabalho de HORSZCZARUK *et al.* (2015), onde apenas foi produzida uma argamassa com 3% de GO, verificou-se uma boa dispersão, sendo neste caso aplicada sonicação durante 3 horas.

Dos dois trabalhos mencionados é possível concluir que, para se conseguir dispersar dosagens maiores de GO, será necessário aumentar o tempo de sonicação.

### ***Trabalhabilidade e GO***

Um dos parâmetros possíveis de caracterizar as argamassas no estado fresco é necessariamente a trabalhabilidade, porém esta é apenas referida em alguns trabalhos. Dos resultados analisados, concluiu-se que a adição de GO conduz à redução da consistência das argamassas, reduzindo cada vez mais à medida que são aumentadas as dosagens do nanomaterial, tendo como consequência uma trabalhabilidade mais fraca.

O mesmo foi verificado nos resultados obtidos no presente trabalho no ensaio de consistência por espalhamento das argamassas produzidas uma vez que a adição de GO, disperso ou em pó,

conduziu à redução da consistência das argamassas. No entanto, considerou-se que as respectivas argamassas continuavam com uma trabalhabilidade adequada, uma vez que as reduções ocorridas foram pouco significativas.

### ***Propriedades mecânicas e GO***

No que se refere às propriedades mecânicas das argamassas, dos parâmetros expostos na análise bibliográfica, apenas é possível comparar os resultados das resistências à tração por flexão e à compressão.

Em todos os trabalhos analisados verificou-se que a adição de GO disperso em pastas ou argamassas de cimento Portland, originou aumentos significativos nas respectivas resistências mecânicas quando em comparação com os produtos cimentícios sem o nanomaterial, sendo a dosagem de 0,03% wt de GO a quantidade que aparenta originar resistências mais altas.

Dos resultados obtidos na presente dissertação, verificou-se que a adição de GO não conduziu a variações significativas nas resistências mecânicas. Porém ocorreram ligeiros aumentos com a adição das dosagens mais baixas de GO disperso (0,05% e 0,1%).

As argamassas à base de cimento são mais resistentes que argamassas à base de cal hidráulica natural, pelo que seria expectável que fossem obtidas resistências mais baixas na campanha experimental comparativamente aos restantes estudos analisados. Pela mesma razão, não é possível fazer uma comparação direta entre ambos os valores, sendo apenas possível reforçar que as argamassas cimentícias levaram a aumentos mais significativos relativamente à respetiva argamassa sem nanomaterial.

O aumento das resistências mecânicas dos produtos à base de cimento foi inicialmente justificado na análise bibliográfica pela elevada ligação do óxido de grafeno à matriz cimentícia. Uma abordagem possível são as nanofolhas de GO funcionarem como lugares de nucleação para o crescimento dos produtos de hidratação do cimento. Sendo os C-S-H os principais responsáveis pelas resistências do cimento, ao serem atraídos pelas nanofolhas de GO, resultam num material com uma estrutura mais densa conduzindo assim ao aumento das resistências mecânicas. Por outro lado, tendo a cal hidráulica natural menores quantidades de compostos hidráulicos [DIEKAMP *et al.*, 2012], pode o GO não ter uma ligação tão forte com o respetivo ligante, conduzindo a aumentos pouco significativos nas resistências das argamassas produzidas.

### ***Porosidade, distribuição do diâmetro dos poros e GO***

A avaliação da porosidade das argamassas e da distribuição do tamanho dos poros foi obtida essencialmente pela técnica MIP, tanto nos trabalhos referentes à pesquisa bibliográfica como na campanha experimental.

Grosso modo, nos produtos à base de cimento desenvolvidos nos trabalhos analisados, constatou-se que a adição de GO disperso conduz a estruturas porosas distintas quando aplicado em pastas ou em argamassas, sendo necessariamente a areia o principal constituinte responsável por tal diferença. Comparando com as argamassas cimentícias desenvolvidas por MOHAMMED *et al.* (2015), sendo o único trabalho onde foi analisada a estrutura porosa das argamassas, constatou-se que as



argamassas da presente dissertação apresentam a mesma tendência, sendo verificados aumentos na porosidade total, no volume dos poros mais pequenos e redução dos poros maiores.

### **Comportamento face à ação da água**

Dos trabalhos analisados, apenas o desenvolvido por MOHAMMED *et al.* (2015) analisou o comportamento das argamassas face à ação da água. Com base no ensaio de absorção de água por capilaridade, foi verificado que as adições de 0,03% a 0,06% de GO disperso às argamassas cimentícias levaram a uma redução na absorção de água com base na análise do CC. Foram observados resultados semelhantes na campanha experimental desenvolvida, uma vez que para dosagens de 0,05% e 0,1% de GO disperso os valores de CC foram ligeiramente mais baixos que a argamassa de referência, sendo esta uma vantagem para o desempenho das argamassas quando expostas à ação da água, nomeadamente aplicados em rebocos exteriores e no refechamento de juntas.

### **Influência do agregado em argamassas de NHL3.5**

Uma vez que com a cal NHL3.5 têm sido realizadas e caracterizadas argamassas com areias distintas, é possível proceder a uma análise da influência deste constituinte na argamassa de referência. Assim, para avaliar a influência do agregado utilizado, são comparados alguns parâmetros caracterizadores da argamassa de referência produzida com argamassas semelhantes formuladas em outros trabalhos.

No *Quadro 4.4* são apresentados os parâmetros mecânicos ( $R_f$  e  $R_c$ ) e os parâmetros que descrevem o comportamento face à ação da água (CC e TS) das argamassas de referência produzidas nos outros trabalhos. Ambas as argamassas têm em comum o tipo de ligante, o traço volumétrico ligante/agregado (1:3) e o tipo de cura a que foram submetidas. Porém a relação A/L e o agregado utilizado variam em cada um dos trabalhos.

Quadro 4.4 – Resultados de vários parâmetros das argamassas de referência de vários trabalhos

Referência	A/L	$R_f$ [MPa]	$R_c$ [MPa]	CC [kg/(m <sup>2</sup> .min <sup>1/2</sup> )]	TS [kg/(m <sup>2</sup> .h)]
GRILO <i>et al.</i> , 2014	1,1	0,52	1,01	3,56	0,13
FARIA & PITEIRA, 2015	1,2	≈ 0,5	≈ 1,4	1,05	0,101
Presente dissertação	1,27	0,25	0,56	2,71	0,133

Com base no *Quadro 4.4* verifica-se que a relação A/L não varia muito entre os trabalhos apresentados, pelo que o tipo de agregados corresponde ao principal fator a ter em conta na comparação das respetivas argamassas de referência. No trabalho de GRILO *et al.* (2014) foi utilizada uma mistura de 3 tipos de areias siliciosas, embora não misturadas para otimizar a compacidade mas

sim para simular argamassas com lavagem de ligante, sendo constituída por areias fina, média e grossa. FARIA & PITEIRA (2015) utilizaram também uma mistura de 4 tipos de areia siliciosa, tendo igualmente partículas com um tamanho variado, mas estas já misturadas de forma a otimizar a compacidade (com curva granulométrica aproximada à curva da areia CEN de referência). Todavia, na presente dissertação, foi apenas utilizada uma areia siliciosa fina. Analisando as curvas granulométricas apresentadas nos referidos trabalhos e comparando-as com a aqui utilizada verifica-se que as outras têm uma distribuição menos monogranular.

Observando os resultados dos parâmetros mecânicos apresentados no *Quadro 4.4* verifica-se que, por a argamassa de referência produzida na presente dissertação ter na sua constituição apenas uma areia fina monogranular, conduz a resistências mais baixas quando em comparação com os outros trabalhos. O facto de ser utilizada uma mistura de areias com tamanhos variados, conduz a um melhor rearranjo das respetivas partículas, proporcionando à argamassa maior compacidade e, consequentemente, melhores resistências mecânicas.

Num outro estudo realizado por LOBATO *et al.* (2015), foram produzidas várias argamassas à base de NHL2 com três tipos de granulometrias distintas de areias siliciosas, das quais uma constituída por mistura de areias (igual à de FARIA & PITEIRA (2015)) e outra apenas por areia fina. Com o objetivo de avaliar a influência da granulometria dos agregados nas argamassas, foi concluído que o uso de uma areia bem graduada conduz a um melhor desempenho das argamassas de NHL2, essencialmente no comportamento mecânico.

Referente aos parâmetros que caracterizam o comportamento das argamassas face à água verifica-se que, embora na referida dissertação com o uso de uma areia fina tenha sido obtido um valor de CC mais baixo que no trabalho de GRILO *et al.* (2014), onde foi utilizada uma areia não monogranular, continua a mistura de areias a ser a solução mais vantajosa de acordo com os resultados obtidos por FARIA & PITEIRA (2015). Tal facto é justificado por ocorrer uma absorção de água inicial mais lenta e também um início de secagem mais rápido, garantindo igualmente boas resistências mecânicas.

#### **4.4. Avaliação das argamassas**

Com base nos resultados obtidos através da campanha experimental realizada e da análise efetuada no cruzamento desses resultados, procura-se neste subcapítulo avaliar a aplicabilidade das argamassas produzidas para o uso em edifícios recentes e, sobretudo, em edifícios antigos.

##### **4.4.1. Argamassas para edifícios recentes**

Uma possível análise para avaliar a adequabilidade das argamassas produzidas para aplicação em edifícios recentes, nomeadamente para aplicação como revestimentos, passa pela comparação dos valores tabelados de alguns parâmetros definidos na norma EN 998-1:2010 [CEN, 2010].

No *Quadro 4.5*, apresentam-se os valores tabelados na respetiva norma, referentes à resistência à compressão ( $R_c$ ) e ao coeficiente de capilaridade (CC), e os valores obtidos na campanha

experimental desenvolvida, onde posteriormente é feita a verificação da adequabilidade das argamassas produzidas para aplicação como rebocos exteriores e interiores de edifícios recentes. A norma define um conjunto de intervalos dos referidos parâmetros relacionados com o tipo de utilização e as condições de exposição das argamassas.

É possível verificar que a  $R_c$  das argamassas de cal hidráulica natural incorporando GO se enquadram na classe CSI e o CC na classe W0, sendo estas as classes mais baixas nas respetivas categorias. A questão da classificação quanto ao comportamento à água poderia eventualmente ser otimizado com a adição de uma pequena percentagem de adjuvante adequado. A questão da resistência à compressão será pacífica para a maior parte das aplicações em rebocos interiores e exteriores de edifícios recentes.

Quadro 4.5 – Verificação da adequabilidade das argamassas para revestimentos de edifícios recentes

Parâmetro	Valores da campanha experimental	Norma EN 998-1:2010		Verificação da normalização
		Valores	Classe	
Resistência à compressão aos 28 dias (MPa)	0,51 – 0,63	0,4 – 2,5	CS I	Pertence à classe CSI
		1,5 – 5	CS II	
		3,5 – 7,5	CS III	
		$\geq 6$	CS IV	
Coeficiente de capilaridade ( $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{1/2})$ )	2,59 – 2,72	Não especificado	W0	Pertence à classe W0
		$\leq 0,4$	W1	
		$\leq 0,2$	W2	

#### 4.4.2. Argamassas de substituição para edifícios antigos

As argamassas de substituição para aplicação em edifícios antigos, nomeadamente em intervenções de conservação ou reabilitação, devem ser compatíveis com as argamassas existentes e com o suporte onde irão ser aplicadas. Estas argamassas devem apresentar uma deformabilidade semelhante à camada onde é aplicada e resistências mecânicas relativamente baixas. Devem também dificultar a penetração da água e o transporte até ao suporte e, consequentemente, favorecer a evaporação da água que foi absorvida.

Fazendo uma análise superficial da adequabilidade das argamassas de cal hidráulica natural NHL3.5 incorporando GO, segundo os requisitos referidos anteriormente e considerando que as argamassas de NHL correntes são adequadas para edifícios antigos [GRILO *et al.*, 2014], pode-se assumir que são adequadas para a aplicação em paredes antigas, pelo facto de não ocorrerem aumentos significativos nas resistências mecânicas das argamassas com a introdução do GO quando em comparação com a argamassa de referência. Por outro lado, o facto das argamassas produzidas

terem uma absorção de água mais lenta e em menor quantidade, tendo também uma permeabilidade ao vapor de água mais alta, originando um processo de secagem mais rápido, leva a crer que as argamassas formuladas podem trazer vantagens para a aplicação como argamassas de substituição.

Uma outra abordagem passa pela verificação de alguns parâmetros determinados na campanha experimental com os requisitos recomendados por VEIGA *et al.* (2010) para argamassas de substituição aos 90 dias, obtidos com base em estudos efetuados com colaboração do LNEC durante já mais de uma década, quer para aplicações em rebocos no interior/exterior quer para o refechamento de juntas. Note-se que como as argamassas produzidas nesta dissertação foram ensaiadas aos 28 dias, não é possível fazer uma comparação direta de ambos os resultados. Porém, dado o tipo de cal utilizada ter a potencialidade de uma carbonatação mais rápida comparativamente a argamassas de cal aérea, por possuir menos hidróxido de cálcio, pode-se considerar fazer uma comparação aproximada. Realça-se, no entanto, o facto de o tipo de areia utilizada não ser bem graduada para aplicação em rebocos.

Os requisitos foram estabelecidos para as propriedades mecânicas das argamassas de substituição são expressos no *Quadro 4.6*, sendo apresentadas as resistências à tração por flexão ( $R_f$ ) e à compressão ( $R_c$ ) e o módulo de elasticidade dinâmico ( $E_d$ ), e os requisitos não mecânicos no *Quadro 4.7*, sendo apresentados o coeficiente de capilaridade (CC) e a espessura de camada de ar de difusão equivalente ( $S_d$ ).

Em ambos os quadros são também apresentados os valores obtidos na campanha experimental correspondentes a cada parâmetro, embora neste caso aos 28 dias. São apresentados apenas os valores das argamassas produzidas com 0,05% e 0,1% de GO disperso, respetivamente, uma vez que foi concluído serem as dosagens que propiciam melhores resultados.

Quadro 4.6 – Requisitos recomendados para argamassas para edifícios antigos e valores obtidos na campanha experimental para as propriedades mecânicas das argamassas de substituição

Utilização	Requisitos estabelecidos por VEIGA <i>et al.</i> , 2010			Valores obtidos na campanha experimental		
	$R_f$ [MPa]	$R_c$ [MPa]	$E_d$ [MPa]	$R_f$ [MPa]	$R_c$ [MPa]	$E_d$ [MPa]
Reboco exterior	0,2 – 0,7	0,4 – 2,5	2000 – 5000	0,24 e 0,25	0,59 e 0,63	6768 e 7225
Reboco interior	0,2 – 0,7	0,4 – 2,5	2000 – 5000			
Juntas	0,4 – 0,8	0,6 – 3	3000 - 6000			

Com base no *Quadro 4.6*, verifica-se que as referidas argamassas incorporando GO se enquadram nos valores estabelecidos para as resistências mecânicas de rebocos interiores e exteriores, no entanto apresentam menor deformabilidade do que o recomendado (valores de  $E_d$  mais

elevados). No entanto, e uma vez que o acréscimo de  $E_d$  não é muito alto, e que podem haver alterações com o tipo de agregados utilizados, considera-se que, de forma geral e em termos dos parâmetros mecânicos analisados, conclui-se que são adequadas para aplicação como argamassas de substituição. Fica por aferir a capacidade destas argamassas em termos de aderência ao suporte.

Quanto a aplicações no refechamento de juntas, só poderão ser consideradas adequadas se, por exemplo através de agregados mais adequados, se obtiverem  $R_f$  um pouco mais elevadas.

Quadro 4.7 – Requisitos recomendados para edifícios antigos e valores obtidos na campanha experimental para o comportamento à água das argamassas de substituição

Utilização	Requisitos estabelecidos por VEIGA <i>et al.</i> , 2010		Valores obtidos na campanha experimental	
	CC [kg/(m <sup>2</sup> .min <sup>1/2</sup> )]	S <sub>d</sub> [m]	CC [kg/(m <sup>2</sup> .min <sup>1/2</sup> )]	S <sub>d</sub> [m]
Reboco exterior	1 – 1,5	< 0,08	2,63 e 2,59	0,062 e 0,061
Reboco interior	-	< 0,10		
Juntas	1 – 1,5	< 0,10		

De acordo com o *Quadro 4.7*, verifica-se que as argamassas produzidas geraram valores da espessura da camada de ar de difusão equivalente das argamassas incorporando o GO disperso que se enquadram nos valores estabelecidos para os rebocos exteriores e para o refechamento de juntas, significando que as respetivas argamassas têm uma adequada permeabilidade ao vapor de água. No entanto, relativamente à capilaridade, apresentam valores de CC demasiado elevados quando em comparação com os valores estabelecidos como requisitos para os três tipos de aplicações possíveis.

De qualquer modo, os valores de CC estabelecidos têm vindo a ser considerados como demasiado restritivos uma vez que muitas vezes não são cumpridos até por argamassas de cal aérea [MATIAS *et al.*, 2015]. Por outro lado, um agregado diferente poderá conduzir a diferentes valores de CC, eventualmente mais reduzidos, e que possibilitem vir a dizer que é possível argamassas com GO serem adequadas para uso como argamassas de substituição.

## 4.5. Síntese

Tendo em conta as conclusões obtidas anteriormente, através da comparação dos resultados expostos na análise bibliográfica efetuada e dos resultados da campanha experimental, averiguou-se que a adição do GO disperso nas argamassas de cal hidráulica natural não produz resultados tão significativos como apresentado nas referências bibliográficas consultadas relativamente a argamassas à base de cimento. As pequenas variações obtidas na presente campanha experimental podem quase

ser consideradas dentro da margem de erro dos ensaios, associados aos procedimentos normais de laboratório. Contudo, analisando estas variações pode-se concluir que foram observadas ligeiras melhorias no comportamento face à água, não descartando a possibilidade do GO, adicionado noutras percentagens, poder conduzir a melhores resultados. Foi ainda concluído que a adição de 0,03% de GO disperso aparenta ser a quantidade de nanomaterial que produz melhores resultados nas argamassas à base de cimento, podendo também ser esta a quantidade ideal para obter mais vantagens em argamassas tendo como ligante a cal hidráulica natural. É importante referir que outros fatores inerentes poderão influenciar tais resultados, nomeadamente o agregado utilizado, a relação A/L considerada e o tipo de cura a que as argamassas são expostas.

Um dos fatores que poderá ter influenciado os resultados pouco significativos obtidos na campanha experimental foi necessariamente o agregado utilizado, por apresentar um módulo de finura bastante reduzido e ter uma granulometria próxima de monogranular, afetando assim a estrutura porosa e, conseqüentemente, o comportamento das argamassas quer a nível mecânico e físico.

## 5. Conclusões

### 5.1. Considerações finais

Na presente dissertação procurou-se perceber qual a influência do óxido de grafeno em argamassas de ligantes hidráulicos através de uma análise bibliográfica. Por um lado, por só terem sido realizados estudos com o cimento Portland como ligante e, por outro lado, por se considerar que as argamassas com base em cimento não são as mais adequadas para aplicação na conservação e reabilitação de edifícios. Assim, foi realizada uma campanha experimental preliminar com a produção de argamassas de cal hidráulica natural por forma a perceber as vantagens que poderá trazer para aplicação tanto em edifícios recentes como em edifícios mais antigos.

Na pesquisa bibliográfica foi concluído que o óxido de grafeno é o nanomaterial à base de carbono mais eficiente para aplicação em materiais de construção, não só por utilizar dosagens mais baixas como conduzir a melhores resultados, quando em comparação com os MWCNTs e as CNFs. O facto das nanofolhas de GO serem facilmente dispersas em solução aquosa através de sonicação, sem qualquer adição de outros produtos dispersantes, constitui mais uma vantagem face aos outros nanomateriais analisados. A adição de 0,03% de GO (em relação à massa do ligante) evidenciou ser a dosagem que gera melhores resultados, conferindo nomeadamente propriedades mecânicas mais altas, aumento da porosidade com baixa absorção de água por capilaridade, maior resistência a elementos agressivos e indícios de redução na fissuração.

Por outro lado, na campanha experimental desenvolvida no âmbito desta dissertação, que constitui uma abordagem preliminar a esta temática, foram formuladas várias argamassas de cal hidráulica natural NHL3.5 com dois tipos de adições de GO, disperso em água desionizada ou adicionado diretamente em pó. Os resultados obtidos foram pouco significativos, se comparados com as variações observadas nos trabalhos desenvolvidos na análise bibliográfica, concluindo-se que ainda que as percentagens de GO utilizadas podem não ter sido a mais adequada para avaliar a influência do GO em argamassas do tipo de ligante utilizado. Quanto à forma como foi incorporado o GO, foram notadas diferenças pouco significativas quando adicionado o GO disperso ou aplicado diretamente em pó. Contudo, os resultados mais relevantes obtidos na campanha experimental incidiram nas argamassas com adições de 0,1% de GO disperso, proporcionando ligeiros aumentos nas resistências mecânicas mesmo com aumento da porosidade total, uma menor absorção de água por capilaridade reduzindo a quantidade total de água absorvida, ligeiros aumentos na permeabilidade ao vapor de água e maior facilidade no processo de secagem. Por outro lado, adições de 0,5% de GO em pó conduziram a ligeiros aumentos na porosidade total, destacando-se uma maior facilidade no processo de secagem, quer numa fase inicial ou na sua globalidade.

Considera-se fundamental primeiramente proceder à dispersão do GO por sonicação ou método similar para então misturar com os restantes constituintes da argamassa, possibilitando melhores condições para ser obtida uma forte ligação entre o nanomaterial e o ligante. Uma eventual industrialização deste tipo de argamassas teria de tentar otimizar esta situação ao nível do fabrico. De um modo geral, a utilização de dosagens mais baixas de GO disperso (0,05% e 0,1%) propicia melhores

resultados, no entanto adições de 0,03% têm grande potencialidade para que sejam obtidos melhores resultados, principalmente no comportamento das argamassas face à ação da água.

Foi procurado avaliar a adequabilidade das argamassas produzidas face a aplicações em intervenções de conservação e reabilitação de edifícios antigos ou em edifícios recentes. Quanto à aplicabilidade das argamassas formuladas em edifícios antigos, à semelhança de outras argamassas por exemplo com base em cal aérea analisadas noutros estudos [MATIAS *et al.*, 2015], possuem elevada absorção de água por capilaridade, segundo requisitos estabelecidos por VEIGA *et al.* (2010). No caso das argamassas ensaiadas, a granulometria da areia indica ser uma das possíveis causas por tal incumprimento. Relativamente a argamassas para revestimentos de edifícios mais recentes verificou-se para já que as argamassas poderão ter aplicabilidade, uma vez que, mesmo nestas composições preliminares, cumprem a classe mais baixa definida na norma EN 998-1:2010 [CEN, 2010b] em função da utilização e das condições de exposição das argamassas.

## **5.2. Desenvolvimentos futuros**

Tal como referido anteriormente e de que se tenha conhecimento, a presente dissertação foi o primeiro trabalho realizado com a adição de óxido de grafeno a argamassas de cal hidráulica natural NHL3.5. Dos resultados obtidos, embora pouco significativos, salientam-se as melhorias no comportamento das argamassas face à ação da água. Deste modo, será importante dar continuidade à investigação de argamassas com este tipo de ligante, uma vez que se adequa para aplicação tanto em edifícios antigos como em mais recentes, e a adição de GO disperso tendo a potencialidade de serem obtidos melhores resultados.

Assim, são apresentadas de seguida algumas propostas para desenvolvimentos futuros:

- Aumentar o tempo de sonicação da solução aquosa do óxido de grafeno e aferir a sua influência nas características de argamassas
- Considerar dosagens ainda mais reduzidas de GO (por exemplo, de 0,01% a 0,1%)
- Avaliar as argamassas a idades mais avançadas uma vez que se trata de uma cal onde ocorre também carbonatação e de forma a avaliar a estabilidade dos compostos
- Avaliar o comportamento das argamassas quando expostas a outros tipos de cura
- Utilizar uma areia que não seja monogranular e aferir a sua influência nas características das argamassas
- Obter imagens por SEM das argamassas por forma a analisar a sua microestrutura e perceber se houve ligação entre o GO e os produtos de hidratação da cal utilizada
- Complementar a técnica de XRD com ATG/DTG por forma a avaliar o estado de carbonatação das argamassas
- Avaliar o comportamento das argamassas face a um ensaio de retração



## Referências bibliográficas

### ▪ Referências gerais

- ANTÃO, A. (2010). *Mecânica dos solos C - Sebenta da unidade curricular MSc*. FCT/UNL.
- BABAK, F., ABOLFAZL, H., ALIMORAD, R., & PARVIZ, G. (2014). *Preparation and Mechanical Properties of Graphene Oxide: Cement Nanocomposites*. The Scientific World Journal, vol 2014, Article ID 276323. doi:10.1155/2014/276323
- CHEN, J., ZHAO, D., GE, H., & WANG, J. (2015). *Graphene oxide-deposited carbon fiber/cement composites for electromagnetic interference shielding application*. Construction and Building Materials, vol 84, 66–72. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.03.050
- CHUAH, S., PAN, Z., SANJAYAN, J. G., WANG, C. M., & DUAN, W. H. (2014). *Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide*. Construction and Building Materials, vol 73, 113–124. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.09.040
- COUTINHO, S. (1988). *Fabrico e propriedades do betão* (2ª ed., Vol. I). Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- CWIRZEN, A., HABERMEHL-CWIRZEN, K., & PENTTALA, V. (2008). *Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites*. Advances in Cement Research, vol 20, 65–73. doi:10.1680/adcr.2008.20.2.65
- DIEKAMP, A., STALDER, R., KONZETT, J., & MIRWALD, P. W. (2012). *Lime Mortar with Natural Hydraulic Components: Characterisation or Reaction Rims with FTIR Imaging in ATR-Mode*. RILEM Bookseries, 7, 105–113. doi:10.1007/978-94-007-4635-0
- FARIA, J. F. D., TORGAL, F. P., & JALALI, S. (2011). *Desenvolvimento de argamassas para a reabilitação de edifícios antigos. Parte 1- Trabalhabilidade e comportamento mecânico*. Engenharia Civil UM, vol 39, 47–58.
- FARIA, P. (2007). *Argamassas para a reabilitação: Funções, constituintes e características*. Pedra & Cal, vol 35, 4–7.
- FARIA, P., & PITEIRA, R. (2015). *NHL 3.5 mortars with scrap tire rubber*. European Mortar Summit 2015, 85–96.
- FRADE, D., & SANTOS, A. S. (2015). *A cal hidráulica natural nos novos materiais*. In *Seminário: Paredes de alvenaria - Reabilitação e Inovação* (pp. 21–29). Lisboa: Universidade do Minho.
- GALAO, O., BAEZA, F. J., ZORNOZA, E., & GARCÉS, P. (2014). *Self-heating function of carbon nanofiber cement pastes*. Materiales de Construcción, vol 64(314), e015. doi:10.3989/mc.2014.01713
- GALAO, O., ZORNOZA, E., BAEZA, F. J., BERNABEU, A., & GARCÉS, P. (2012). *Effect of carbon nanofiber addition in the machanical properties and durability of cementitious materials*. Materiales de Construcción, vol 62, 343–357. doi:10.3989/mc.2012.01211

- GOMES, M. I., GONÇALVES, T. D., & FARIA, P. (2012). *Evaluación de la influencia del contenido de agua en la trabajabilidad del mortero de tierra*. APUNTES, vol 25, 258–257.
- GRILO, J., FARIA, P., VEIGA, R., SILVA, A. S., SILVA, V., & VELOSA, A. (2014). *New Natural Hydraulic Lime mortars - Physical and microstructural properties in different curing conditions*. Construction and Building Materials, 54, 378–384. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.12.078
- HENRIQUES, F. M. A. (2011). *Comportamento higrotérmico de edifícios*. Universidade Nova de Lisboa.
- HENRIQUES, F. M. A., & FARIA-RODRIGUES, P. (2006). *Argamassas de substituição na conservação do património*. Construção Magazine, vol 16, 38–45.
- HERBST, M. H., MACÊDO, M. I. F., & ROCO, A. M. (2004). *Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar*. Química Nova, vol 27, 986–992.
- HORSZCZARUK, E., MIJOWSKA, E., KALENCZUK, R. J., ALEKSANDRZAK, M., & MIJOWSKA, S. (2015). *Nanocomposite of cement/graphene oxide – Impact on hydration kinetics and Young's modulus*. Construction and Building Materials, vol 78, 234–242. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.12.009
- HUMMERS, W. S., & OFFEMAN, R. E. (1958). *Preparation of Graphitic Oxide*. Journal of the American Chemical Society, 80, 1339–1339. doi:10.1021/ja01539a017
- INE. (2013). *O Parque Habitacional e a sua Reabilitação - Análise e Evolução 2001-2011*. Lisboa-Portugal. doi:978-989-25-0246-5
- KANG, I., HEUNG, Y. Y., KIM, J. H., LEE, J. W., GOLLAPUDI, R., SUBRAMANIAM, S., ... RUGGLES-WREN, M. (2006). *Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials*. Composites Part B: Engineering, vol 37, 382–394. doi:10.1016/j.compositesb.2006.02.011
- LEITÃO, J. (2013). *Funcionalização de Nanofibras de Carbono em Fase Gasosa*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências e Tecnologias - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- LI, G. Y., WANG, P. M., & ZHAO, X. (2005). *Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes*. Carbon, vol 43, 1239–1245. doi:10.1016/j.carbon.2004.12.017
- LOBATO, A. R., FARIA, P., RATO, V., & SILVA, V. (2015). *Argamassas fracamente hidráulicas para reparação de rebocos - A influência da granulometria dos agregados*. In *PATORREB: 5ª Conferência sobre patologia e reabilitação de edifícios* (pp. 159–164). Porto: Universidade do Porto.
- LV, S., LIU, J., SUN, T., MA, Y., & ZHOU, Q. (2014). *Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process*. Construction and Building Materials, vol 64, 231–239. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.061
- LV, S., MA, Y., QIU, C., SUN, T., LIU, J., & ZHOU, Q. (2013). *Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites*. Construction and Building Materials, vol 49, 121–127. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022
- LV, S., TING, S., LIU, J., & ZHOU, Q. (2014). *Use of graphene oxide nanosheets to regulate the*

*microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness*. CrystEngComm, vol 16, 8508–8516. doi:10.1039/C4CE00684D

MALANHO, S., & VEIGA, R. (2010). *Análise do comportamento mecânico em laboratório e in situ de revestimentos pré-doseados de cimento*. 3º Congresso Português de Argamassas de Construção, APFAC. Lisboa: LNEC.

MARTÍNEZ, L., TORRES, S., GOMES, H., & SILVA, A. (2013). *Nanotubos e Grafeno : Os primos mais jovens na família do carbono*. Química, vol 128, 21–27.

MATIAS, G., TORRES, I., & FARIA, P. (2015). *Caracterização física de argamassas de cal aérea com resíduos de cerâmica*. In *PATORREB: 5ª Conferência sobre patologia e reabilitação de edifícios* (pp. 645–650). Porto: Universidade do Porto.

MOHAMMED, A., SANJAYAN, J. G., DUAN, W. H., & NAZARI, A. (2015). *Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties*. Construction and Building Materials, vol 84, 341–347. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.01.083

MOSTOFIZADEH, A., LI, Y., SONG, B., & HUANG, Y. (2011). *Synthesis, properties, and applications of low-dimensional carbon-related nanomaterials*. Journal of Nanomaterials, vol 2011, 21 págs. doi:10.1155/2011/685081

MOVAHED, S. K., FAKHARIAN, M., DABIRI, M., & BAZGIR, A. (2014). *Gold nanoparticle decorated reduced graphene oxide sheets with high catalytic activity for Ullmann homocoupling*. RSC Advances, vol 4, 5243–5247. doi:10.1039/c3ra45518a

PAN, Z., HE, L., QIU, L., KORAYEM, A. H., LI, G., ZHU, J. W., ... WANG, M. C. (2015). *Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite*. Cement & Concrete Composites, vol 58, 140–147. doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.02.001

PEYVANDI, A., SBIA, L. A., SOROUSHIAN, P., & SOBOLEV, K. (2013). *Effect of the cementitious paste density on the performance efficiency of carbon nanofiber in concrete nanocomposite*. Construction and Building Materials, vol 48, 265–269. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.06.094

RATO, V. N. D. P. M. (2006). *Influência da microestrutura morfológica no comportamento de argamassas*. Dissertação de Doutoramento em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologias - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa. Retrieved from <http://run.unl.pt/handle/10362/1126>

SATO, Y., SHIBATA, K., KATAOKA, H., OGINO, S., BUNSHI, F., YOKOYAMA, A., ... TOHJI, K. (2005). *Strict preparation and evaluation of water-soluble hat-stacked carbon nanofibers for biomedical application and their high biocompatibility: influence of nanofiber-surface functional groups on cytotoxicity*. Molecular bioSystems, vol 1, 142–145. doi:10.1039/b501222h

VEIGA, M. d. R., FRAGATA, A., VELOSA, A. L., MAGALHÃES, A. C., & MARGALHA, G. (2010). *Lime-Based Mortars: Viability for Use as Substitution Renders in Historical Buildings*. International Journal of Architectural Heritage: Conservation, Analysis, and Restoration, vol 4, 177–195. doi:10.1080/15583050902914678

VIDU, R., RAHMAN, M., MAHMOUDI, M., ENACHESCU, M., POTECA, T. D., & OPRIS, I. (2014).

*Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation*. Frontiers in Systems Neuroscience, vol 8, 24 págs. doi:10.3389/fnsys.2014.00091

XU, S., LIU, J., & LI, Q. (2015). *Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste*. Construction and Building Materials, vol 76, 16–23. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.11.049

ZHU, W., BARTOS, P. J. M., & PORRO, A. (2004). *Application of nanotechnology in construction*. Materials and Structures, vol 37, 649–658. doi:10.1007/BF02483294

#### ▪ Normalização

CEN. (1998a). EN 1015-2:1998 - *Methods of test for mortar for masonry. Part 2: Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars*. Brussels, European Committee for Standardization.

CEN. (1998b). EN 1015-6:1998 - *Methods of test for mortar for masonry. Part 6: Determination of bulk density of fresh mortar*. Brussels, European Committee for Standardization.

CEN. (1999a). EN 1015-10:1999 - *Methods of test for mortar for masonry. Part 10: Determination of dry bulk density of hardened mortar*. Brussels, European Committee for Standardization.

CEN. (1999b). EN 1015-11:1999 - *Methods of test for mortar for masonry. Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar*. Brussels, European Committee for Standardization.

CEN. (1999c). EN 1015-3:1999 - *Methods of test for mortar for masonry. Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)*. Brussels, European Committee for Standardization.

CEN. (2002). EN 1015-18:2002 - *Methods of test for mortar for masonry. Part 18: Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar*. Brussels, European Committee for Standardization.

CEN. (2009a). EN 15801:2009 - *Conservation of cultural property. Test methods: Determination of water absorption by capillarity*. Brussels, European Committee for Standardization.

CEN. (2009b). EN 15803:2009 - *Conservation of cultural property. Test methods: Determination of water vapour permeability ( $\delta p$ )*. Brussels, European Committee for Standardization.

CEN. (2010a). EN 459-1 - *Building lime. Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria*. Brussels, European Committee for Standardization.

CEN. (2010b). EN 998-1:2010 - *Specification for mortar for masonry. Part 1: Rendering and plastering mortar*. Brussels, European Committee for Standardization.

CEN. (2013a). EN 16302:2013 - *Conservation of cultural heritage. Test methods: Measurement of water absorption by pipe method*. Brussels, European Committee for Standardization.

CEN. (2013b). EN 16322:2013 - *Conservation of Cultural Heritage. Test methods: Determination of drying properties*. Brussels, European Committee for Standardization.

IPQ. (2000). NP EN 933-1:2000 - *Ensaio das propriedades geométricas dos agregados. Parte 1: Análise granulométrica. Método de peneiração*. Caparica, Instituto Português da Qualidade.

IPQ. (2002). NP EN 1097-3:2002 - *Ensaio das propriedades mecânicas e físicas dos agregados. Parte 3: Determinação da baridade e do volume de vazios*. Caparica, Instituto Português da Qualidade.

IPQ. (2007). NP EN 14146:2006 - *Métodos de ensaio para pedra natural: Determinação do módulo de elasticidade dinâmico (através da medição da frequência de ressonância fundamental)*. Caparica, Instituto Português da Qualidade.

IPQ. (2008). NP EN 1936:2008 - *Métodos de ensaio para pedra natural: Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta*. Caparica, Instituto Português da Qualidade.

IPQ. (2011). NP EN 1097-6:2003/A1:2010 - *Ensaio das propriedades mecânicas e físicas dos agregados. Parte 6: Determinação da massa volúmica e da absorção de água*. Caparica, Instituto Português da Qualidade.

#### ▪ Referências eletrónicas

[1] National Nanotechnology Initiative, *What is Nanotechnology?*, s/d. Acedido a 17 de Março de 2015, em: [www.nano.gov/nanotech-101](http://www.nano.gov/nanotech-101)

[2] nano-c: nanostructured carbon, *What is a nanotube?*, s/d. Acedido a 22 de Abril de 2015, em: [www.nano-c.com/nanotubes.html](http://www.nano-c.com/nanotubes.html)

[3] Biology Online, *Dictionary*, s/d. Acedido a 20 de Setembro de 2015, em: <http://www.biology-online.org/dictionary/Sonication>



## Anexos

### Anexo I – Ficha técnica da cal hidráulica natural NHL3.5

# Secil NATURAL LIME NHL 3,5

NHL 3,5 – CAL HIDRÁULICA NATURAL

TC.E.085.6

## 1. DESCRIÇÃO

A **Secil NATURAL LIME NHL 3,5** é uma cal hidráulica natural, ligante hidráulico constituído por silicatos e aluminatos de cálcio e hidróxido de cálcio. Obtém-se por cozedura de calcário margoso, seguida de moagem. A **Secil NATURAL LIME NHL 3,5** é classificada como NHL 3,5 segundo a NP EN 459-1.

A **Secil NATURAL LIME NHL 3,5** é um ligante singular, pois além da presa hidráulica, apresenta também presa aérea, obtida por carbonatação com o CO<sub>2</sub> atmosférico.

## 2. DOMÍNIO DE UTILIZAÇÃO

Na fabricação de argamassas, como único ligante ou em mistura com outros ligantes hidráulicos ou aéreos, conferindo-lhes trabalhabilidade e flexibilidade, reduzindo significativamente a retracção das argamassas hidráulicas (p.ex. argamassa de reboco, acabamentos ou caldas de injeção de alvenarias antigas).

Na fabricação de argamassas de reabilitação, como único ligante, em execução de rebocos exteriores e interiores sobre suportes antigos.

## 3. CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS	VALOR	NORMA
Cal disponível Ca(OH) <sub>2</sub>	≥ 25,0 %	EN 459-1
Sulfato	≤ 2,0 %	EN 459-1
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	VALOR	NORMA
Cor	Beje	-
Água livre	≤ 1,0 %	EN 459-1
Baridade	0,60 ± 0,05 kg/dm <sup>3</sup>	-
Densidade	2,7 g/cm <sup>3</sup>	-
Finura	90 µm ≤ 15,0 % 200 µm ≤ 5,0 %	EN 459-1
Expansibilidade	≤ 2,0 mm	EN 459-1
Penetração	> 10 mm e < 50 mm	EN 459-1
Teor de ar	≤ 5,0 %	EN 459-1
Tempo de presa	Início > 1 h Fim ≤ 30 h	EN 459-1
CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS	VALOR	NORMA
Resistência à compressão (28 dias)	≥ 3,5 e ≤ 10,0 MPa	EN 459-1

## 4. APLICAÇÃO

### FABRICAÇÃO DE ARGAMASSAS

A dosagem de **Secil NATURAL LIME NHL 3,5** numa argamassa deve adequar-se ao fim a que se destina. Nas argamassas de reboco e de assentamento, a **Secil NATURAL LIME NHL 3,5**, tem um papel preponderante como único ligante, ver exemplos no ponto 5.

Misturar previamente a **Secil NATURAL LIME NHL 3,5** com o agregado e posteriormente adicionar água na quantidade adequada de forma a obter uma boa trabalhabilidade.

### Restrições

Não aplicar argamassas a temperaturas inferiores a 5 °C e superiores a 30 °C, evitando a aplicação em situações de elevada exposição solar e/ou sob ventos fortes.

Não utilizar argamassas amolentadas ou que tenham iniciado a sua presa.

Evitar a secagem rápida das argamassas, regando o suporte, 1 a 2 horas antes da aplicação e voltando a regar logo que a argamassa se apresente suficientemente resistente. Repetir a rega 1, 2 e 7 dias depois.

### Conselhos complementares

- ▶ O excesso de água de amassadura é prejudicial às características físicas da argamassa;
- ▶ Deve ser sempre utilizada a quantidade mínima de água que permita boa trabalhabilidade;

## Secil Argamassas

Secil Martingança, S.A.

Apoio ao Cliente: Apartado 2 | 2406 – 909 – Maceira – LRA – Portugal

Tel: +351 244 770 220 | Fax: +351 244 777 997 | E-mail: comercial@secilargamassas.pt



1/3

www.secilargamassas.pt

# Secil NATURAL LIME NHL 3,5

NHL 3,5 – CAL HIDRÁULICA NATURAL

TC.E.085.6



Pedreira



Fábrica de Cal Hidráulica



Pedra cozida

- ▶ A água de amassadura deve estar isenta de quaisquer impurezas (argilas, matéria orgânica), devendo, de preferência, ser utilizada água potável;
- ▶ Uma vez determinado o traço a utilizar para uma argamassa, manter as dosagens constantes e o tempo de amassadura.

## Validade

12 meses desde que permaneçam inalteradas as condições da embalagem originais e em condições de armazenagem ao abrigo de temperaturas extremas e da humidade.

- ▶ Manter fora do alcance das crianças;
- ▶ Usar luvas de proteção/ vestuário de proteção/ proteção ocular/ proteção facial;

## 6. EMBALAGEM E VALIDADE

### Embalagem

- ▶ Sacos de papel de 25 kg em paletes plastificadas;
- ▶ Granel para utilização em sistema de silo.



## 7. HIGIENE E SEGURANÇA

(NÃO DISPENSA A CONSULTA DA FICHA DE SEGURANÇA DO PRODUTO)

- ▶ Provoca irritação da pele;
- ▶ Provoca danos graves nos olhos;
- ▶ Pode provocar irritação respiratória;
- ▶ Evitar respirar poeiras/ vapores.

## 5. TRAÇOS RECOMENDADOS

TRAÇOS DE ARGAMASSA RECOMENDADOS	MATÉRIAS PRIMAS (VOLUME)				Água % peso do total	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)			MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa) 28 dias
	NHL 5	Silica fina (< 0,6 mm)	Silica fina (< 1,2 mm)	Silica de rio (< 2,5 mm)		7 dias	28 dias	90 dias	
Argamassa de revestimento (ligante:agregado) = (1:3)	1	1	1	1	15,0	0,3	0,9	1,5	3300
Argamassa de revestimento (ligante:agregado) = (1:4)	1	1,5	1,5	1	15,0	0,2	0,5	0,6	1970

## Secil Argamassas

Secil Martingança, S.A.

Apoio ao Cliente: Apartado 2 | 2406 – 909 – Maceira – LRA – Portugal

Tel: +351 244 770 220 | Fax: +351 244 777 997 | E-mail: comercial@secilargamassas.pt



2/3

www.secilargamassas.pt



# Secil NATURAL LIME NHL 3,5

NHL 3,5 – CAL HIDRÁULICA NATURAL

TC.E.085.6

*Estando as condições de aplicação dos nossos produtos fora do nosso alcance não nos responsabilizamos pela sua incorrecta utilização. É dever do cliente verificar a idoneidade do produto para o fim previsto. Em qualquer caso a nossa responsabilidade está limitada ao valor da mercadoria por nós fornecida. A informação constante da presente ficha pode ser alterada sem aviso prévio. Em caso de dúvida, e se pretender esclarecimentos complementares solicitamos o contacto com os nossos serviços técnicos.*

Revisão de Outubro de 2014  
TC.E.085.6



11

## Secil Natural Lime NHL 3,5

EN 459-1:2011

Certificado: 1328-CPR-0215

Cal Hidráulica Natural – NHL 3,5

Declaração de desempenho TC.E.0915

## Secil Argamassas

Secil Martingança, S.A.

Apoio ao Cliente: Apartado 2 | 2406 – 909 – Maceira – LRA – Portugal

Tel: +351 244 770 220 | Fax: +351 244 777 997 | E-mail: comercial@secilargamassas.pt



3/3

[www.secilargamassas.pt](http://www.secilargamassas.pt)



**Anexo II** – Medições efetuadas e resultados individuais obtidos em todos os ensaios

Quadro II. 1 – Baridade da areia e da NHL3.5

Material	Ensaio	massa (kg)		Baridade (g/cm³)
		por ensaio	média	
Areia fina	1	1,0947	1,0971	1,46
	2	1,0995		
	3	1,0971		
NHL3.5	1	0,5255	0,5313	0,709
	2	0,5360		
	3	0,5324		

Quadro II. 2 - Espalhamento

Argamassa		Espalhamento [mm]				
		Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3	média	dp
Sem GO	S	210	-	-	210	0,0
	R	165	167	167	166	0,9
GO disperso	0,05D	162	160	160	161	0,9
	0,1D	172	165	170	169	2,9
	0,5D	164	160	162	162	1,6
	1D	155	154	153	154	0,8
GO em pó	0,05P	162	161	160	161	0,8
	0,5P	166	173	172	170	3,1

Quadro II. 3 – Massa volúmica no estado fresco

Argamassa		m <sub>medida</sub> [kg]	m <sub>recipiente</sub> [kg]	V <sub>recipiente</sub> [dm <sup>3</sup> ]	MV <sub>fresco</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]
Sem GO	S	-	0,6703	0,749	-
	R	2,1459			1970
GO disperso	0,05D	2,1350			1956
	0,1D	2,1375			1959
	0,5D	2,1354			1956
	1D	2,1284			1947
GO em pó	0,05P	2,1382			1960
	0,5P	2,1417			1964

Quadro II. 4 - Massa volúmica aparente no estado endurecido (obtida por geometria)

Argamassa		L [mm]	l <sub>média</sub> [mm]	e <sub>média</sub> [mm]	m [g]	MV <sub>aparente</sub> [Kg/m <sup>3</sup> ]		
						por provete	média	dp
sem GO	S1	158,97	39,870	40,065	441,0	1736,6	1740,7	3,7
	S2	159,26	39,955	40,085	445,3	1745,6		
	S3	159,38	40,100	40,045	445,3	1739,9		
	R1	158,42	40,215	40,120	446,6	1747,4	1753,6	4,4
	R2	159,06	40,025	40,095	448,4	1756,6		
	R3	159,28	40,230	39,870	448,8	1756,9		
GO disperso	0,05D1	159,53	39,990	39,895	443,0	1740,6	1750,7	7,6
	0,05D2	159,68	39,995	39,925	448,5	1759,0		
	0,05D3	159,32	40,055	40,015	447,5	1752,5		
	0,1D1	159,54	39,935	39,815	441,5	1740,4	1742,3	1,3
	0,1D2	159,73	40,015	39,815	443,6	1743,2		
	0,1D3	159,62	40,080	40,105	447,2	1743,1		
	0,5D1	159,99	40,005	39,910	444,3	1739,5	1727,5	11,8
	0,5D2	158,69	39,985	40,280	437,4	1711,4		
	0,5D3	159,66	40,045	40,285	446,0	1731,6		
	1D1	159,67	40,445	40,035	448,9	1736,2	1734,0	3,2
	1D2	159,73	40,305	39,995	445,3	1729,5		
	1D3	158,14	40,250	40,000	442,1	1736,3		
GO em pó	0,05P1	165,01	39,860	40,730	467,7	1745,8	1746,5	1,1
	0,05P2	165,44	39,905	40,690	469,0	1745,7		
	0,05P3	164,84	40,070	40,625	469,1	1748,1		
	0,5P1	159,89	40,075	40,020	447,5	1745,0	1749,9	3,8
	0,5P2	159,25	39,680	39,995	443,4	1754,3		
	0,5P3	159,65	39,665	39,975	443,1	1750,3		

NOTA: L = comprimento do provete  
l = largura do provete  
e = espessura do provete

Quadro II. 5 - Módulo de elasticidade dinâmico aos 28 dias

Argamassa		L [mm]	Massa [g]	E <sub>d</sub> [MPa]									
				Frequência 1				Frequência 2				média	dp
Sem GO	S1	159,0	441,0	1486	1439	1429	1453	5479	5417	5419	5440	5439	25
	S2	159,3	445,3	1503	1515	1586	1519	5670	5621	5704	5657	5663	30
	S3	159,4	445,3	1566	1559	1574	1591	5579	5609	5431	5516	5534	68
	R1	158,4	446,6	1629	1641	1635	1683	6256	6247	6216	6362	6270	55
	R2	159,1	448,4	1555	1547	1579	1593	6508	6590	6485	6532	6529	39
	R3	159,3	448,8	1745	1774	1695	1729	7141	7071	7104	7118	7109	25
GO disperso	0,05D1	159,5	443,0	1876	1887	1903	1915	7016	7008	6910	6984	6980	42
	0,05D2	159,7	448,5	1577	1567	1530	1581	5958	5925	6014	5952	5962	32
	0,05D3	159,3	447,5	1791	1828	1831	1807	7362	7316	7405	7371	7364	32
	0,1D1	159,5	441,5	1667	1684	1705	1753	7827	7852	7787	7801	7817	25
	0,1D2	159,7	443,6	1645	1707	1724	1741	6756	6681	6706	6694	6709	28
	0,1D3	159,6	447,2	1875	1849	1679	1767	7131	7230	7121	7110	7148	48
	0,5D1	160,0	444,3	1794	1678	1771	1740	6811	6823	6868	6819	6830	22
	0,5D2	158,7	437,4	1749	1721	1732	1765	6794	6803	6775	6788	6790	10
	0,5D3	159,7	446,0	1534	1560	1601	1622	5791	5816	5806	5874	5822	31
	1D1	159,7	448,9	1592	1607	1634	1614	6943	7010	7024	6973	6988	32
	1D2	159,7	445,3	1646	1709	1683	1696	5904	6001	5930	5949	5946	36
	1D3	158,1	442,1	1706	1741	1690	1681	6021	5947	6082	6035	6021	48
GO em pó	0,05P1	165,0	467,7	1747	1674	1795	1680	7063	7111	7227	7038	7110	73
	0,05P2	165,4	469,0	1613	1701	1634	1697	6570	6561	6409	6539	6520	65
	0,05P3	164,8	469,1	1669	1727	1741	1687	6432	6506	6522	6473	6483	34
	0,5P1	159,9	447,5	1632	1683	1704	1687	6140	6209	6187	6236	6193	35
	0,5P2	159,3	443,4	1692	1739	1706	1723	6852	6787	6759	6807	6801	34
	0,5P3	159,7	443,1	1878	1763	1850	1799	7229	7326	7282	7328	7291	40
....	Gama de valores considerados												

Quadro II. 6 - Resistências à tração por flexão e à compressão aos 28 dias

Argamassa		F <sub>f</sub> [N]	R <sub>f</sub> [MPa]			F <sub>c</sub> [kN]	R <sub>c</sub> [MPa]		
			por provete	média	dp		por provete	média	dp
Sem GO	S1	72,59	0,17			611,8	0,38		
	S2	68,47	0,16	0,17	0,01	650,44	0,41	0,40	0,01
	S3	77,84	0,18			662,48	0,41		
	R1	98,69	0,23			848,13	0,53		
	R2	106,87	0,25	0,25	0,01	844,49	0,53	0,56	0,04
	R3	109,63	0,26			989,25	0,62		
GO disperso	0,05D1	104,66	0,25			915,33	0,57		
	0,05D2	84,94	0,20	0,24	0,04	952,29	0,60	0,59	0,01
	0,05D3	123,49	0,29			960,41	0,60		
	0,1D1	92,23	0,22			1032,09	0,65		
	0,1D2	99,15	0,23	0,25	0,04	947,53	0,59	0,63	0,03
	0,1D3	129,73	0,30			1043,85	0,65		
	0,5D1	105,21	0,25			935,21	0,58		
	0,5D2	67,48	0,16	0,19	0,04	917,29	0,57	0,55	0,05
	0,5D3	67,41	0,16			773,36	0,48		
	1D1	105,47	0,25			876,68	0,55		
	1D2	87	0,20	0,22	0,02	857,37	0,54	0,51	0,04
	1D3	93,74	0,22			715,96	0,45		
GO em pó	0,05P1	103,56	0,24			1058,79	0,66		
	0,05P2	75,91	0,18	0,22	0,03	945,85	0,59	0,59	0,05
	0,05P3	97,15	0,23			848,41	0,53		
	0,5P1	108,28	0,25			924,57	0,58		
	0,5P2	69,33	0,16	0,21	0,04	823,21	0,51	0,57	0,04
	0,5P3	95,22	0,22			982,25	0,61		

Quadro II. 7 – Pesagens efetuadas no ensaio de absorção de água por capilaridade

Pesagens [g]			S			R			0,05D			0,1D		
Data	Hora	t [min]	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
08/06/2015	09:10	0	170,456	171,23	171,528	175,181	175,071	176,617	171,175	179,310	173,394	169,660	169,475	172,770
	09:15	5	180,969	184,072	183,110	184,917	185,527	186,364	181,169	188,948	182,445	178,999	179,374	181,594
	09:20	10	185,792	189,126	188,050	188,999	190,048	190,571	184,968	192,864	186,394	183,175	183,410	185,311
	09:25	15	189,605	192,996	191,883	192,254	193,408	193,770	187,962	195,916	191,327	186,440	186,540	188,169
	09:40	30	195,374	196,483	196,863	198,530	198,702	200,098	193,994	202,320	195,979	192,570	192,308	194,586
	10:20	70	195,613	196,520	197,082	199,013	198,930	200,433	194,856	202,888	196,890	192,961	192,742	196,174
	11:10	120	195,618	196,622	197,158	199,129	198,967	200,476	194,892	202,974	196,896	193,053	192,813	196,323
	12:10	180	195,624	196,715	197,277	199,204	198,987	200,498	194,923	203,069	196,901	193,124	192,876	196,462
	13:10	240	195,668	196,746	197,289	199,283	198,989	200,502	194,932	203,117	196,912	193,185	192,822	196,538
09/06/2015	09:10	1440	196,267	197,154	197,714	199,588	199,597	200,965	195,501	203,516	197,555	193,701	193,453	196,980
10/06/2015	09:10	2880	196,73	197,62	198,191	200,075	200,246	201,361	195,821	203,887	198,032	194,229	194,02	197,543
11/06/2015	09:10	4320	197,027	197,974	198,571	200,696	200,789	201,697	196,184	204,587	198,415	194,593	194,222	197,814
12/06/2015	09:10	5760	197,304	198,192	198,771	200,917	201,444	201,951	196,432	205,015	198,651	194,792	194,463	197,969



Pesagens [g]			0,5D1			1D			0,05P			0,5P		
Data	Hora	t [min]	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
08/06/2015	09:10	0	171,041	171,472	173,059	169,660	169,475	172,770	174,682	175,996	174,594	172,298	170,492	170,479
	09:15	5	181,540	181,912	183,373	178,999	179,374	181,594	185,033	186,286	185,866	183,690	181,514	181,903
	09:20	10	186,109	186,420	187,589	183,175	183,410	185,311	189,333	190,463	190,161	187,636	185,637	186,035
	09:25	15	189,374	189,756	190,757	186,440	186,540	188,169	192,519	193,513	193,305	190,980	188,917	189,214
	09:40	30	194,655	195,012	196,427	192,570	192,308	194,586	198,017	199,360	197,499	195,706	193,674	193,640
	10:20	70	195,002	195,411	196,830	192,961	192,742	196,174	198,289	199,753	197,640	195,928	193,846	193,798
	11:10	120	195,109	195,586	196,929	193,053	192,813	196,323	198,364	199,843	197,829	196,031	193,974	193,901
	12:10	180	195,149	195,617	197,05	193,124	192,876	196,462	198,429	199,924	198,019	196,128	194,103	193,997
	13:10	240	195,172	195,698	197,213	193,185	192,822	196,538	198,493	199,995	198,176	196,179	194,196	194,085
09/06/2015	09:10	1440	195,698	196,058	197,669	193,701	193,453	196,980	199,151	200,254	198,584	196,782	194,767	194,712
10/06/2015	09:10	2880	196,179	196,463	198,112	194,229	194,02	197,543	199,654	201,362	199,191	197,213	195,203	195,165
11/06/2015	09:10	4320	196,476	196,743	198,49	194,593	194,222	197,814	200,013	201,755	199,702	197,454	195,401	195,408
12/06/2015	09:10	5760	196,688	196,929	198,734	194,792	194,463	197,969	200,189	201,951	200,154	197,67	195,544	195,581

Quadro II. 8 - Coeficiente de Capilaridade e Valor Assintótico

Argamassa		CC [kg/(m <sup>2</sup> .min <sup>1/2</sup> )]			VA [kg/m <sup>2</sup> ]		
		por provete	média	dp	por provete	média	dp
sem GO	S1	2,90			16,78		
	S2	2,98	2,94	0,03	16,85	16,9	0,1
	S3	2,96			17,03		
	R1	2,68			16,09		
	R2	2,74	2,71	0,03	16,48	16,1	0,3
	R3	2,70			15,83		
GO disperso	0,05D1	2,61			15,79		
	0,05D2	2,63	2,63	0,02	16,07	15,9	0,1
	0,05D3	2,65			15,79		
	0,1D1	2,64			15,71		
	0,1D2	2,63	2,59	0,07	15,62	15,7	0,1
	0,1D3	2,49			15,75		
	0,5D1	2,74			16,03		
	0,5D2	2,73	2,72	0,02	15,91	16,0	0,1
	0,5D3	2,70			16,05		
	1D1	2,72			16,63		
	1D2	2,73	2,72	0,01	16,12	16,3	0,3
	1D3	2,72			16,04		
GO em pó	0,05P1	2,70			15,94		
	0,05P2	2,69	2,68	0,01	16,22	16,0	0,1
	0,05P3	2,67			15,98		
	0,5P1	2,71			15,86		
	0,5P2	2,69	2,70	0,01	15,66	15,7	0,1
	0,5P3	2,69			15,69		

Quadro II. 9 – Pesagens efetuadas no ensaio de secagem

Pesagens [g]			S			R			0,05D			0,1D		
Data	Hora	t [h]	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
12/06/2015	10:00	0	197,214	198,189	198,685	200,915	200,82	201,935	196,423	204,983	198,606	194,681	194,366	197,841
	11:00	1	196,907	197,947	198,417	200,645	200,524	201,624	196,157	204,744	198,339	194,384	194,048	197,503
	12:00	2	196,74	197,817	198,281	200,52	200,387	201,477	196,027	204,633	198,222	194,246	193,883	197,301
	13:00	3	196,525	197,638	198,086	200,336	200,196	201,296	195,869	204,47	198,029	194,025	193,698	197,107
	14:00	4	196,34	197,481	197,919	200,176	200,031	201,128	195,722	204,318	197,881	193,841	193,502	196,893
	15:00	5	196,152	197,312	197,74	200,001	199,852	200,966	195,579	204,163	197,716	193,665	193,322	196,684
	16:00	6	195,889	197,075	197,478	199,729	199,602	200,726	195,345	203,921	197,47	193,419	193,039	196,353
	17:00	7	195,688	196,889	197,252	199,497	199,412	200,528	195,152	203,694	197,279	193,215	192,796	196,084
13/06/2015	15:00	29	190,85	192,178	191,971	194,28	194,978	195,871	190,509	198,686	192,812	188,279	187,011	190,003
14/06/2015	15:00	53	187,031	188,235	187,922	190,437	191,376	192,258	187,381	195,202	189,177	184,298	182,881	186,048
15/06/2015	15:00	77	184,107	185,122	184,894	187,699	188,59	189,54	185,149	192,726	186,403	181,446	180,315	183,54
16/06/2015	15:00	101	181,787	182,769	182,766	185,953	186,586	187,675	183,461	190,914	184,439	179,639	178,894	182,024
17/06/2015	15:00	125	180,273	181,337	181,51	184,959	185,244	186,47	182,267	189,76	183,075	178,595	178,064	181,104
18/06/2015	20:00	154	179,161	180,253	180,005	184,091	184,143	185,462	181,187	188,778	181,958	177,705	177,334	180,029
19/06/2015	15:00	173	178,696	179,785	180,036	183,678	183,664	185,02	180,722	188,34	181,496	177,316	176,991	179,905
20/06/2015	15:00	197	178,187	179,253	179,513	183,198	183,119	184,514	180,208	187,813	180,968	176,851	176,584	179,457
21/06/2015	15:00	221	177,785	178,83	179,084	182,796	182,672	184,101	179,792	187,376	180,549	176,476	176,255	179,088
22/06/2015	15:00	245	177,439	178,462	178,71	182,437	182,284	183,738	179,428	186,985	180,178	176,14	175,956	178,763
23/06/2015	15:00	269	177,128	178,131	178,373	182,092	181,937	183,41	179,1	186,637	179,848	175,838	175,688	178,469
24/06/2015	15:00	293	176,854	177,843	178,075	181,784	181,62	183,114	178,803	186,318	179,554	175,563	175,443	178,207
25/06/2015	15:00	317	176,593	177,568	177,792	181,489	181,313	182,837	178,526	186,028	179,276	175,299	175,213	177,954
26/06/2015	15:00	341	176,36	177,323	177,542	181,218	181,047	182,588	178,267	185,759	179,021	175,066	174,997	177,727
30/06/2015	10:00	432	175,545	176,48	176,686	180,293	180,114	181,725	177,382	184,842	178,15	174,243	174,254	176,945
01/07/2015	15:00	461	175,336	176,268	176,459	180,061	179,879	181,503	177,159	184,612	177,92	174,026	174,059	176,75
02/07/2015	13:00	483	175,186	176,132	176,319	179,896	179,707	181,354	176,996	184,445	177,779	173,879	173,921	176,603
03/07/2015	17:00	511	174,988	175,921	176,118	179,678	179,494	181,157	176,788	184,231	177,578	173,725	173,722	176,416
06/07/2015	15:00	581	174,535	175,484	175,669	179,19	178,995	180,699	176,303	183,748	177,12	173,232	173,29	175,989
07/07/2015	15:00	605	174,383	175,342	175,524	179,036	178,838	180,558	176,15	183,598	176,984	173,093	173,161	175,863
08/07/2015	15:00	629	174,24	175,208	175,395	178,898	178,695	180,427	176,016	183,462	176,828	172,937	173,012	175,717
09/07/2015	14:00	652	174,113	175,093	175,275	178,769	178,563	180,305	175,883	183,331	176,738	172,842	172,926	175,629
10/07/2015	15:00	677	173,942	174,928	175,112	178,597	178,378	180,139	175,707	183,15	176,577	172,674	172,752	175,47

Pesagens [g]			0,5D1			1D			0,05P			0,5P		
Data	Hora	t [h]	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
12/06/2015	10:00	0	196,581	196,908	198,706	196,722	196,087	199,71	200,1	201,898	200,094	197,586	195,527	195,568
	11:00	1	196,301	196,664	198,451	196,437	195,805	199,425	199,789	201,613	199,808	197,29	195,257	195,237
	12:00	2	196,139	196,531	198,191	196,255	195,622	199,103	199,593	201,461	199,509	197,091	195,063	195,032
	13:00	3	195,919	196,34	198,164	195,982	195,383	198,996	199,366	201,24	199,246	196,859	194,829	194,778
	14:00	4	195,713	196,216	198,044	195,255	195,839	198,897	199,24	201,124	199,099	196,733	194,703	194,65
	15:00	5	195,517	196,072	197,908	195,084	195,623	198,752	199,079	200,978	198,908	196,548	194,527	194,479
	16:00	6	195,235	195,848	197,672	194,794	195,315	198,493	198,791	200,685	198,613	196,264	194,213	194,154
	17:00	7	195,016	195,659	197,461	194,526	195,076	198,284	198,537	200,379	198,355	195,997	193,92	193,844
13/06/2015	15:00	29	190,035	191,195	192,217	188,195	189,461	193,185	192,457	193,674	192,736	190,344	187,394	187,526
14/06/2015	15:00	53	186,025	187,649	188,447	183,73	185,216	189,108	188,07	189,316	189,088	186,271	182,977	183,457
15/06/2015	15:00	77	183,002	184,899	185,878	181,235	182,402	186,146	185,434	186,968	186,746	183,506	180,587	181,046
16/06/2015	15:00	101	181,126	182,819	184,169	180,054	180,895	184,292	184,075	185,82	185,059	182,004	179,41	179,801
17/06/2015	15:00	125	180,024	181,551	183,168	179,326	180,038	183,23	183,26	185,1	183,987	181,149	178,685	179,028
18/06/2015	20:00	154	179,109	180,553	182,306	178,625	179,253	182,339	182,501	184,404	183,089	180,395	177,998	178,302
19/06/2015	15:00	173	178,683	180,1	181,91	178,294	178,898	181,93	182,145	184,041	182,681	180,037	177,66	177,951
20/06/2015	15:00	197	178,195	179,587	181,453	177,889	178,463	181,455	181,711	183,61	182,203	179,605	177,252	177,531
21/06/2015	15:00	221	177,796	179,165	181,078	177,549	178,105	181,06	181,352	183,25	181,808	179,249	176,916	177,187
22/06/2015	15:00	245	177,447	178,791	180,742	177,238	177,781	180,715	181,028	182,92	181,459	178,933	176,601	176,87
23/06/2015	15:00	269	177,132	178,457	180,438	176,955	177,489	180,395	180,723	182,622	181,134	178,638	176,32	176,581
24/06/2015	15:00	293	176,854	178,154	180,168	176,696	177,223	180,105	180,467	182,355	180,851	178,382	176,065	176,322
25/06/2015	15:00	317	176,589	177,871	179,899	176,445	176,967	179,824	180,208	182,09	180,579	178,125	175,808	176,069
26/06/2015	15:00	341	176,35	177,619	179,665	176,215	176,738	179,575	179,978	181,863	180,332	177,897	175,588	175,846
30/06/2015	10:00	432	175,523	176,75	178,848	175,389	175,937	178,698	179,159	181,061	179,489	177,097	174,785	175,054
01/07/2015	15:00	461	175,317	176,545	178,63	175,169	175,73	178,469	178,949	180,85	179,267	176,895	174,574	174,83
02/07/2015	13:00	483	175,169	176,366	178,479	175,013	175,578	178,303	178,795	180,698	179,099	176,739	174,419	174,679
03/07/2015	17:00	511	174,972	176,16	178,285	174,812	175,379	178,1	178,603	180,508	178,9	176,549	174,213	174,479
06/07/2015	15:00	581	174,505	175,683	177,821	174,325	174,897	177,556	178,13	180,043	178,419	176,077	173,743	173,996
07/07/2015	15:00	605	174,379	175,549	177,688	174,188	174,76	177,406	178,01	179,919	178,282	175,954	173,618	173,867
08/07/2015	15:00	629	174,223	175,389	177,533	174,03	174,596	177,245	177,855	179,77	178,125	175,795	173,466	173,709
09/07/2015	14:00	652	174,131	175,287	177,445	173,936	174,5	177,144	177,776	179,684	178,03	175,708	173,383	173,624
10/07/2015	15:00	677	173,971	175,112	177,274	173,761	174,327	176,96	177,611	179,514	177,857	175,537	173,216	173,443

Quadro II. 10 - Taxa de Secagem e Índice de Secagem

Argamassa		TS 2ª fase [kg/(m².h)]			IS [-]				
		por provete	média	dp	A <sub>trapézio</sub> [m²]	A <sub>total</sub> [m²]	valor	média	dp
sem GO	S1	0,579			1761,1	9847,0	0,179		
	S2	1,896	1,393	0,581	1771,1	9842,3	0,180	0,178	0,002
	S3	1,705			1753,6	9974,3	0,176		
	R1	1,200			1743,0	9443,3	0,185		
	R2	1,088	1,133	0,049	1833,3	9495,8	0,193	0,188	0,004
	R3	1,110			1706,7	9222,4	0,185		
GO disperso	0,05D1	1,039			1712,3	8765,5	0,195		
	0,05D2	1,135	1,095	0,041	1761,2	9238,1	0,191	0,191	0,004
	0,05D3	1,112			1737,4	9321,0	0,186		
	0,1D1	1,190			1653,1	9311,7	0,178		
	0,1D2	1,283	1,256	0,046	1518,7	9145,4	0,166	0,170	0,006
	0,1D3	1,294			1561,4	9465,7	0,165		
	0,5D1	1,211			1680,6	9566,9	0,176		
	0,5D2	1,083	1,159	0,055	1747,2	9222,4	0,189	0,182	0,006
	0,5D3	1,182			1627,1	9068,4	0,179		
	1D1	1,376			1584,1	9715,4	0,163		
	1D2	1,294	1,299	0,061	1618,1	9207,2	0,176	0,174	0,008
	1D3	1,227			1754,5	9626,1	0,182		
GO em pó	0,05P1	1,349			1589,2	9515,7	0,167		
	0,05P2	1,398	1,315	0,085	1558,9	9471,2	0,165	0,170	0,006
	0,05P3	1,197			1669,6	9409,0	0,177		
	0,5P1	1,277			1589,2	9329,5	0,170		
	0,5P2	1,387	1,331	0,045	1550,0	9440,3	0,164	0,167	0,003
	0,5P3	1,328			1569,0	9361,6	0,168		

Quadro II. 11 – Pesagens efetuadas e resultados da porosidade aberta e massa volúmica aparente obtidos pelo método hidrostático

Argamassa		Pesagens			P <sub>ab</sub> [%]			MV <sub>aparente</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]		
		m <sub>d</sub> [g]	m <sub>h</sub> [g]	m <sub>s</sub> [g]	por provete	média	dp	por provete	média	dp
sem GO	S1	60,882	36,271	70,361	27,8			1786		
	S2	57,073	34,062	65,933	27,8	27,85	0,06	1791	1788	2
	S3	66,464	39,678	76,846	27,9			1788		
	R1	56,997	33,638	65,182	25,9			1807		
	R2	49,758	29,405	56,901	26,0	25,87	0,14	1810	1809	2
	R3	63,882	37,655	72,940	25,7			1810		
GO disperso	0,05D1	55,536	32,538	63,676	26,1			1784		
	0,05D2 A	26,656	15,577	30,522	25,9	25,72	0,35	1784	1791	8
	0,05D2 B	23,726	13,872	27,041	25,2			1802		
	0,05D3	46,900	27,488	53,620	25,7			1795		
	0,1D1	61,632	35,885	70,674	26,0			1772		
	0,1D2	58,390	34,243	66,902	26,1	26,07	0,07	1788	1781	7
	0,1D3	59,693	34,983	68,443	26,2			1784		
	0,5D1	50,094	29,559	57,681	27,0			1781		
	0,5D2	56,878	33,454	65,554	27,0	27,03	0,04	1772	1784	11
	0,5D3	61,391	36,505	70,632	27,1			1799		
	1D1 A	29,432	17,409	33,822	26,7			1793		
	1D1 B	19,392	11,459	22,283	26,7	26,80	0,17	1792	1784	10
	1D2	72,753	43,007	83,806	27,1			1783		
	1D3	59,73	34,948	68,731	26,6			1768		
GO em pó	0,05P1	68,818	40,352	78,376	25,1			1810		
	0,05P2	53,497	31,809	61,296	26,4	25,95	0,58	1814	1810	4
	0,05P3	69,510	41,122	79,628	26,3			1805		
	0,5P1	65,789	38,846	75,573	26,6			1791		
	0,5P2	60,328	35,552	69,262	26,5	26,73	0,24	1790	1794	6
	0,5P3 A	29,021	17,220	33,414	27,1			1792		
	0,5P3 B	33,703	19,995	38,682	26,6			1804		

Quadro II. 12 – Porosidade aberta e massa volúmica aparente obtidos por MIP

Argamassa		Pab [%]	MV <sub>aparente</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]
Sem GO	S	33,06	1827
	R	33,79	1904
GO disperso	0,05D	33,85	1937
	0,1D	33,30	1903
	0,5D	36,96	2008
	1D	32,08	1825
GO em pó	0,05P	33,41	1797
	0,5P	37,45	2077

Quadro II. 13 – Condutibilidade térmica e calor específico

Argamassa		$\lambda$ [W/m.°C]			$c_p$ [J/m³.K]		
		valor	média	dp	valor	média	dp
Sem GO	S1	0,971			0,588		
	S2	0,822	0,964	0,114	1,48	0,917	0,400
	S3	1,1			0,683		
	R1	0,725			1,52		
	R2	0,782	0,756	0,023	0,756	1,122	0,313
	R3	0,76			1,09		
GO disperso	0,05D1	0,652			1,01		
	0,05D2	0,803	0,752	0,071	0,986	0,998	0,012
	0,05D3	0,802			-		
	0,1D1	0,739			-		
	0,1D2	0,691	0,739	0,039	-	1,560	-
	0,1D3	0,787			1,56		
	0,5D1	0,642			1,64		
	0,5D2	0,708	0,693	0,037	-	1,640	-
	0,5D3	0,73			-		
	1D1	0,825			-		
	1D2	0,722	0,713	0,095	1,64	1,520	0,120
	1D3	0,593			1,4		
GO em pó	0,05P1	0,666			-		
	0,05P2	0,684	0,690	0,022	-	-	-
	0,05P3	0,719			-		
	0,5P1	0,62			-		
	0,5P2	0,65	0,621	0,023	-	-	-
	0,5P3	0,594			-		

-

Equipamento não foi capaz de medir os valores após várias tentativas



Quadro II. 14 – Dureza superficial por durómetro

Argamassa		Medições					DS por provete		DS por argamassa	
		1	2	3	4	5	média	dp	média	dp
Sem GO	S1	86	92	94	90	93	91	3,2	88,6	3,4
	S2	80	81	86	91	81	83,8	4,7		
	S3	92	91	88	91	93	91	1,9		
	R1	95	94	94	97	89	93,8	2,9	90,7	2,5
	R2	94	94	89	85	91	90,6	3,8		
	R3	87	88	92	90	81	87,6	4,2		
GO disperso	0,05D1	81	82	89	88	91	86,2	4,4	84,3	1,4
	0,05D2	84	91	89	76	75	83	7,3		
	0,05D3	89	82	77	82	88	83,6	4,9		
	0,1D1	89	89	81	92	92	88,6	4,5	86,1	2,1
	0,1D2	92	81	90	75	79	83,4	7,3		
	0,1D3	89	84	88	90	80	86,2	4,1		
	0,5D1	95	92	93	89	93	92,4	2,2	91,6	1,3
	0,5D2	91	92	86	89	91	89,8	2,4		
	0,5D3	95	91	92	91	94	92,6	1,8		
	1D1	89	91	90	97	88	91	3,5	89,0	2,2
	1D2	90	92	91	86	91	90	2,3		
	1D3	85	77	93	89	86	86	5,9		
GO em pó	0,05P1	88	89	88	89	92	89,2	1,6	87,6	1,1
	0,05P2	89	85	87	83	91	87	3,2		
	0,05P3	87	85	85	90	86	86,6	2,1		
	0,5P1	90	93	86	86	98	90,6	5,1	89,1	1,0
	0,5P2	91	89	85	89	89	88,6	2,2		
	0,5P3	83	92	91	89	86	88,2	3,7		

Quadro II. 15 – Pesagens efetuadas no ensaio de permeabilidade ao vapor de água

Pesagens [g]			S			R			0,05D			0,1D		
Data	Hora	t [s]	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
09/06/2015	16:00	0	546,544	542,452	512,333	562,435	559,012	543,834	584,582	572,623	583,313	560,693	581,177	551,310
10/06/2015	15:00	82800	545,550	541,455	511,410	561,589	558,177	542,953	583,798	571,747	582,363	559,828	580,324	550,307
11/06/2015	16:00	172800	544,602	540,49	510,491	560,749	557,304	542,087	582,999	570,819	581,207	558,906	579,458	549,339
12/06/2015	15:30	257400	543,767	539,614	509,565	559,972	556,534	541,295	582,256	569,996	580,242	558,093	578,673	548,458
13/06/2015	15:30	343800	542,945	538,761	508,816	559,213	555,778	540,522	581,521	569,170	579,345	557,260	577,892	547,589
14/06/2015	15:30	430200	542,170	537,942	508,003	558,488	555,046	539,776	580,805	568,379	578,507	556,461	577,128	546,745
15/06/2015	15:30	516600	541,414	537,152	507,212	557,772	554,346	539,054	580,081	567,60	577,701	555,679	576,388	545,921
16/06/2015	15:30	603000	540,687	536,376	506,443	557,092	553,672	538,366	579,395	566,846	576,925	554,948	575,699	545,096
17/06/2015	15:30	689400	539,968	535,607	505,685	556,390	552,984	537,643	578,731	566,129	576,167	554,224	574,984	544,327

Data	Hora	t [s]	0,5D1			1D			0,05P			0,5P		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
17/06/2015	19:30	0	594,051	584,896	581,876	567,718	551,396	533,764	580,109	572,48	564,525	543,564	566,601	580,286
18/06/2015	20:00	88200	593,051	583,921	580,898	566,831	550,422	532,899	579,174	571,503	563,588	542,532	565,584	579,292
19/06/2015	15:30	158400	592,414	583,266	580,247	566,213	549,789	532,297	578,557	570,878	562,971	541,876	564,946	578,649
20/06/2015	15:30	244800	591,590	582,464	579,446	565,436	549,020	531,533	577,792	570,094	562,196	541,088	564,136	577,845
21/06/2015	15:30	331200	590,819	581,723	578,697	564,669	548,253	530,805	577,076	569,379	561,494	540,369	563,409	577,105
22/06/2015	15:30	417600	590,083	581,024	577,980	563,927	547,541	530,113	576,390	568,684	560,801	539,666	562,706	576,385
23/06/2015	15:30	504000	589,362	580,336	577,273	563,188	546,833	529,425	575,712	567,995	560,122	538,981	562,017	575,659
24/06/2015	15:30	590400	588,667	579,667	576,586	562,471	546,130	528,752	575,051	567,322	559,454	538,301	561,339	574,951
25/06/2015	15:30	676800	587,962	578,994	575,890	561,741	545,419	528,064	574,365	566,625	558,777	537,610	560,646	574,232

Quadro II. 16 – Permeabilidade ao vapor de água e espessura da camada de ar de difusão equivalente

Argamassa		G [x10 <sup>-9</sup> kg/s]	W <sub>p</sub> [x10 <sup>-9</sup> kg/(m <sup>2</sup> .s.Pa)]	δ <sub>p</sub> [x10 <sup>-11</sup> kg/(m.s.Pa)]			S <sub>d</sub> [m]		
				por provete	média	dp	por provete	média	dp
Sem GO	S1	9,44	1,55	3,02			0,123		
	S2	9,84	1,62	3,15	3,08	0,05	0,118	0,120	0,002
	S3	9,58	1,57	3,06			0,121		
	R1	8,71	1,43	3,04			0,133		
	R2	8,70	1,43	3,04	3,06	0,03	0,133	0,132	0,001
	R3	8,90	1,46	3,11			0,130		
GO disperso	0,05D1	8,48	1,39	3,10			0,137		
	0,05D2	9,41	1,55	3,44	3,44	0,28	0,123	0,124	0,010
	0,05D3	10,36	1,70	3,78			0,112		
	0,1D1	9,38	1,54	3,24			0,123		
	0,1D2	8,95	1,47	3,09	3,27	0,16	0,129	0,123	0,006
	0,1D3	10,06	1,65	3,47			0,115		
	0,5D1	8,88	1,46	3,31			0,130		
	0,5D2	8,59	1,41	3,21	3,26	0,04	0,135	0,133	0,002
	0,5D3	8,72	1,43	3,25			0,133		
	1D1	8,77	1,44	3,02			0,132		
	1D2	8,70	1,43	2,99	2,96	0,06	0,133	0,135	0,003
	1D3	8,35	1,37	2,87			0,139		
GO em pó	0,05P1	8,35	1,37	3,02			0,139		
	0,05P2	8,49	1,39	3,07	3,04	0,02	0,136	0,138	0,001
	0,05P3	8,36	1,37	3,03			0,138		
	0,5P1	8,60	1,41	3,10			0,135		
	0,5P2	8,63	1,42	3,11	3,12	0,03	0,134	0,133	0,001
	0,5P3	8,79	1,44	3,17			0,132		

Quadro II. 17 – Registo das medições acumuladas efetuadas no ensaio de absorção de água pelos tubos de Karsten

t <sub>i</sub> [min]	Medições acumuladas [ml]											
	S			R			0,05D			0,1D		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0	0	FUGA	0	0,0	0,0	FUGA	0	0	FUGA	0	0	0
1	2		3,8	0,6	0,9		1,1	1,4		2,1	1,8	2,4
2	3,4		5,2	1,2	2,1		2,1	2,6		3,7	3,8	4,1
3	4,3		7,7	1,8	3,0		2,9	3,8		6,6	5,2	5,9
4	5,9		8,9	2,4	3,7		3,8	4,6		8,3	6,5	8,1
5	7,1		10,4	3,0	4,3		4,5	5,8		10,9	8,1	8,6
10	12,7		14,3	5,5	8,1		8,2	10,5		12,7	10,9	15,9
15	19,7		17,5	11,6	11,8		11,8	15,0		14,1	15,2	21,9
20	22,8		20,3	14,4	15,3		15,7	19,8		16,8	18,5	23,8
25	26,3		23,9	16,5	18,7		19,0	20,2		19,4	24,7	24,2
30	26,9		27,2	19,5	21,2		22,0	22,5		22,6	25,7	24,5
35	28,3		27,5	20,9	23,5		24,4	23,0		23,6	26,3	24,9
40	28,8		27,8	23,1	24,8		25,6	23,2		24,1	26,7	25,2
45	29,2		28,0	24,8	25,3		25,9	23,4		24,4	27,1	25,5
50	29,9		28,2	25,5	25,6		26,1	23,6		24,6	27,4	25,6
55	30,2		28,4	26,8	25,8		26,3	23,8		24,8	27,6	25,7
60	30,4		28,5	27,6	26,0		26,4	24,0		24,9	27,7	25,8

t <sub>i</sub> [min]	Medições acumuladas [ml]											
	0,5D1			1D			0,05P			0,5P		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0	0	0	0	0	0
1	0,9	3,9	1,2	2,1	1,9	1,8	1,1	1,3	1,7	2,2	3,7	2,9
2	1,6	7,1	2,3	3,8	3,8	3,6	7,8	3,5	3,2	3,9	5,4	4,6
3	2,5	9,2	3,6	5,2	4,6	4,5	8,5	4,7	4,6	4,8	7,6	6,7
4	3,3	12,1	5,1	6,7	6,4	6,0	9,9	6,0	6,0	6,5	8,0	8,1
5	3,9	16,8	6,0	8,1	8,0	7,5	11,1	7,5	7,4	7,9	13,0	9,9
10	7,1	23,8	9,6	15,3	14,6	13,6	17,9	13,2	13,2	14,1	21,8	17,5
15	10,4	25,2	13,8	21,4	22,5	19,6	23,7	15,5	18,8	19,3	27,8	23,9
20	13,2	26,2	17,6	26,1	23,7	24,9	27,7	19,1	23,6	22,7	29,2	25,7
25	16,1	26,9	21,1	27,3	24,7	27,6	28,5	22,8	25,4	24,2	29,7	26,1
30	19,3	27,5	24,2	27,7	25,1	28,2	28,9	23,1	25,7	24,7	30,1	26,4
35	21,9	28,0	26,2	27,9	25,3	28,6	29,3	23,4	26,0	25,0	30,5	26,7
40	28,5	28,8	26,9	28,2	25,6	28,9	29,7	23,7	26,2	25,3	30,8	26,9
45	30,0	29,6	27,2	28,5	25,8	29,1	30,1	24,0	26,4	25,6	31,1	27,1
50	31,2	30,4	27,4	28,8	26,0	29,3	30,4	24,3	26,6	25,9	31,3	27,3
55	31,8	30,9	27,6	29,1	26,1	29,5	30,7	24,6	26,7	26,1	31,4	27,4
60	32,0	31,5	27,8	29,3	26,2	29,6	31,0	24,9	26,8	26,3	31,5	27,5

Quadro II. 18 – Água total absorvida durante 60 minutos pelos tubos de Karsten

Argamassa		W <sub>total</sub> [ml/cm <sup>2</sup> ]		
		por provete	média	dp
Sem GO	S1	6,7	6,5	0,21
	S2	FUGA		
	S3	6,3		
	R1	6,1	5,9	0,2
	R2	5,7		
	R3	FUGA		
GO disperso	0,05D1	5,8	5,6	0,3
	0,05D2	5,3		
	0,05D3	FUGA		
	0,1D1	5,5	5,8	0,3
	0,1D2	6,1		
	0,1D3	5,7		
	0,5D1	7,1	6,7	0,4
	0,5D2	7,0		
	0,5D3	6,1		
	1D1	6,5	6,3	0,3
	1D2	5,8		
	1D3	6,5		
GO em pó	0,05P1	6,9	6,1	0,6
	0,05P2	5,5		
	0,05P3	5,9		
	0,5P1	5,8	6,3	0,5
	0,5P2	7,0		
	0,5P3	6,1		

**Anexo III** – *Imagens dos poros das argamassas obtidas na lupa binocular*

